Travaux Pratiques liés au cours « Phys 107 »

Résonance Magnétique

Laboratoire de
Matière Condensée et Résonance Magnétique, CP223,
Université Libre de Bruxelles,
Bd du Triomphe, 1050 Bruxelles Belgique.

Version
du 10/02/06

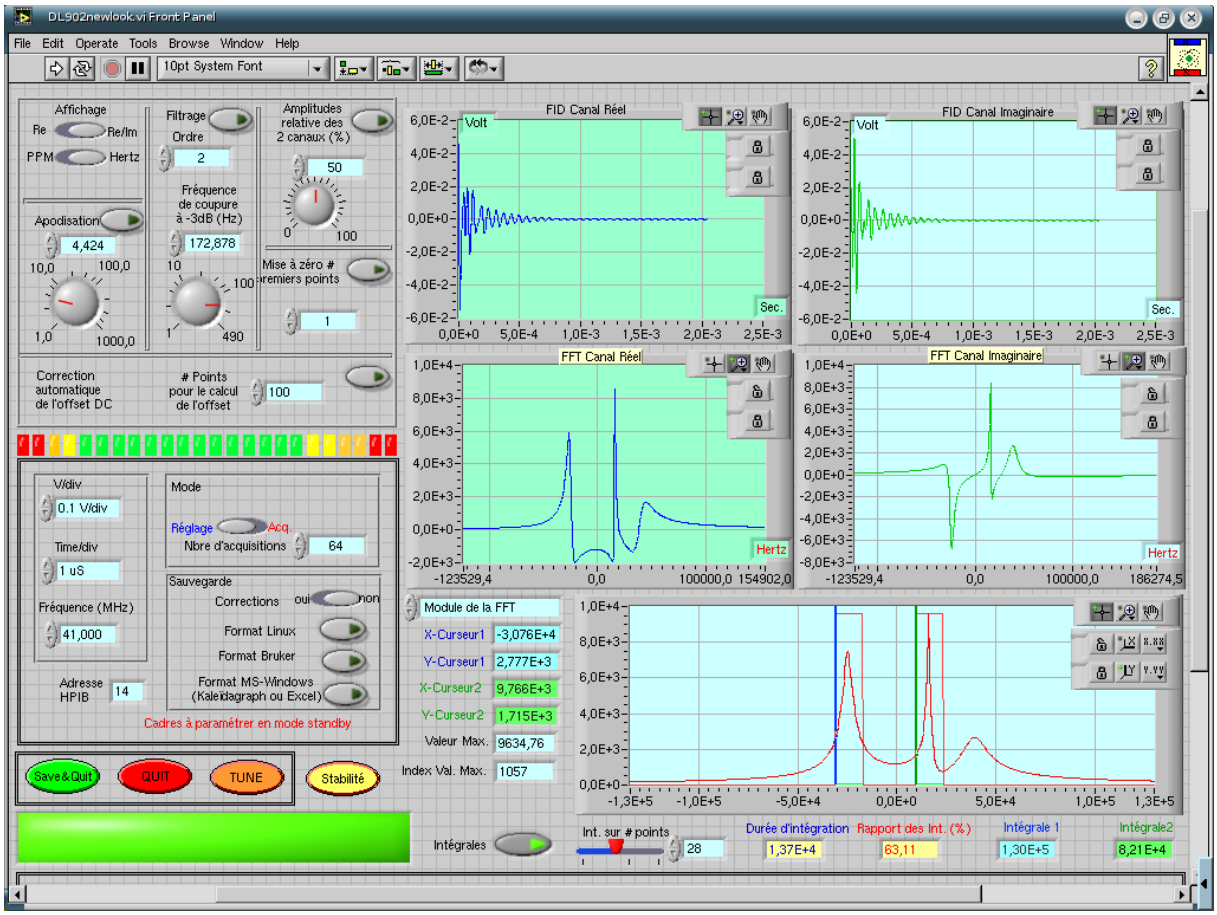


Table des matières :

1) Introduction générale

2) L'électro-aimant Varian et l'équipement associé
   a. Généralités
   b. Caractéristiques principales de l'aimant
   c. Mise en fonction de l'aimant
   d. Arrêt de l'aimant

3) Description de la console SXP
   a. Le synthétiseur de fréquence (type ADRET 6315)
   b. La base de temps (TIME BASE)
   c. Les générateurs d'impulsions (A, B, C et D)
   d. Le programmeur
   e. Le module Gated amplifier et phases shifters
   f. L'amplificateur de puissance des trains d'impulsions radiofréquence
   g. Le récepteur et le détecteur synchrone
   h. L'oscilloscope de visualisation
   i. Les alimentations
   j. Les câbles coaxiaux

4) Le probe et l'équipement électronique associé
   a. Le probe et son mécanisme de positionnement
   b. Courbe de réponse en fréquence du probe
   c. Calcul du probe RMN
   d. Mise en place de l'échantillon
   e. Le préamplificateur de réception
   f. Le coupleur

5) Le système d'acquisition (type DL902)

6) Utilisation du programme d'acquisition
   a. Les commandes
   b. Les graphiques
   c. Les routines de correction (phase et ligne de base)
   d. La routine de sauvegarde
   e. Le mini-simulateur

7) Instructions de travail
   a. Préréglage du spectromètre
   b. Obtention d'un signal RMN (échantillon : H_2O)
   c. Relation entre champ magnétique B_0 et fréquence d'irradiation
   d. Recherche de l'impulsion dite de 90°
   e. Dépendance entre l'homogénéité de champ et la longueur du FID (échantillon : H_2O + D_2O)
   f. Étalonnage du spectromètre en fréquence (échantillon : TMS)

g. Observation d'un échantillon de toluène par RMN
h. Observation d'un échantillon de polymères par RMN
i. Technique de l'écho de spin dans les solides
j. Observation d'un échantillon de gypse par RMN
k. Mesure du T2 proton de l'eau par la méthode de l'écho de spin
l. Mesure du T2 proton de l'eau par la méthode de Carr-Purcell
m. Calcul du T1 proton d'un polymère par la méthode d'inversion-récupération
n. Calcul du T1 proton d'un polymère par la méthode de saturation-récupération
o. Observation des signaux fluor d'un échantillon liquide (Fréon) par RMN
p. Observation des signaux fluor d'un échantillon solide (Téflon) par RMN
q. En projet
r. Manipulations sur la machine à haut champ

Annexe1: Table des Isotopes

Annexe2: Table des Chemical Shifts

Annexe3: Mode d'emploi minimal de XM-Grace

Annexe4: Synchronisation du système d'acquisition DL902 pour les manipulations de type Carr-Purcell

Annexe5: Calcul de l'impédance du probe RMN

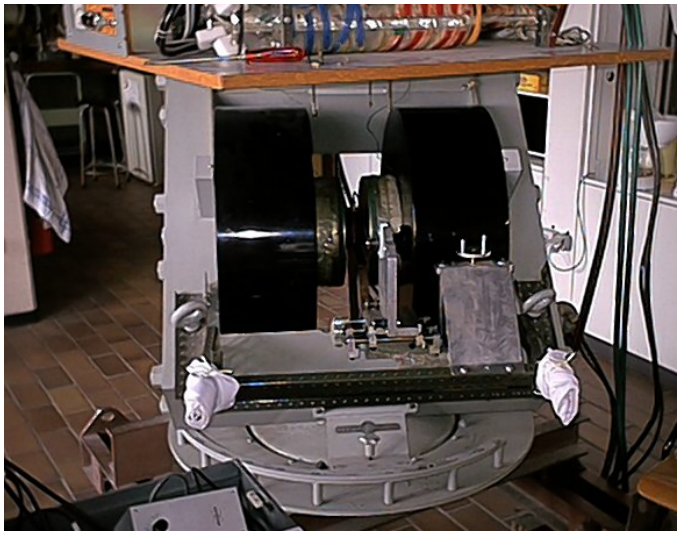
1) Introduction générale

L'objectif de ce programme est de vous familiariser avec les techniques de la RMN par impulsion. Son approche, axée sur la pratique, en fait le complément idéal au cours théorique. Vous serez amenés à utiliser un spectromètre commercial dont vous découvrirez progressivement le fonctionnement au cours des manipulations.

Dans le texte qui suit, certaines abréviations seront utilisées ;
FID *(Free Induction Decay) = Signal de précession libre*
FT *(Fourier Transform) = Transformée de Fourier*
PPM *(Partie Par Million) : Unité utilisée pour exprimer le déplacement chimique (chemical shift) par rapport à une référence*

2) L'électroaimant Varian et l'équipement associé

Electroaimant VARIAN type V-4012-3B



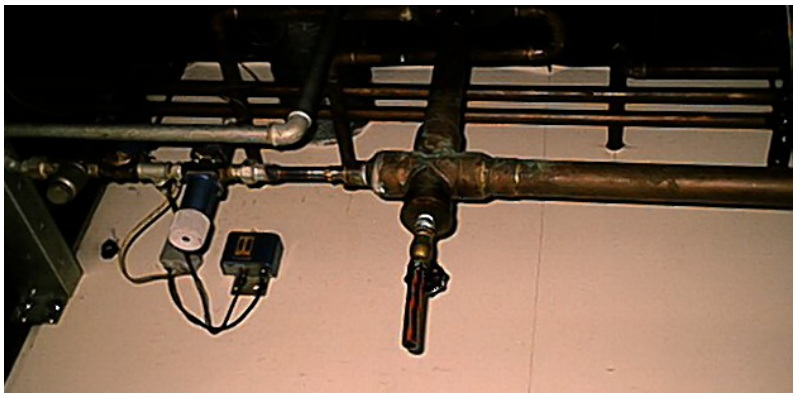
2-a) Généralités

Le champ B_0 est produit par un électroaimant. Celui-ci est constitué d'un cadre massif en fer doux à l'intérieur duquel sont fixées deux bobines en fil de cuivre qui se font face (couleur noire). Au centre de ces bobines se trouvent les pièces polaires. Contrairement aux aimants supraconducteurs, les électroaimants doivent être alimentés en permanence. Ils nécessitent donc l'emploi d'une alimentation de puissance à courant continu.

La puissance électrique nécessaire à l'obtention d'un champ de l'ordre de 1T dans notre électroaimant est considérable (12A sous 200V ou 2400W). L'énergie produite par effet joule au sein même des bobines doit être évacuée afin d'éviter toute surchauffe. Un circuit de refroidissement à circulation d'eau est prévu à cet effet.

Une pompe puise de l'eau distillée dans un réservoir (volume total du réservoir : 150 litres). Elle envoie cette eau sous pression dans un serpentin de refroidissement situé à l'intérieur même des bobines de l'électroaimant. A la sortie de ce serpentin, l'eau traverse un échangeur de chaleur avant de retourner dans le réservoir. Cet ensemble constitue une boucle fermée appelée circuit primaire de refroidissement. Vous pouvez apercevoir le réservoir d'eau sur la photo de gauche et l'extrémité de l'échangeur (électro-vanne à l'entrée du circuit secondaire) sur la photo de droite.

A l'intérieur de l'échangeur, les calories émanant du circuit primaire sont évacuées par le circuit secondaire. Le circuit secondaire consiste en une circulation d'eau industrielle fraîche injectée dans l'échangeur puis



évacuée à la sortie de celui-ci, une fois cette eau réchauffée.
L'échangeur est situé dans le couloir, il est constitué de deux tubes en cuivre (+/- 5 mètres de long) et de diamètres différents, emboîtés l'un dans l'autre. L'eau du circuit primaire circule dans le volume laissé libre entre les deux tubes. L'eau du circuit secondaire, quant à elle, circule à l'intérieur du tuyau central. Ainsi, il n'y a aucun mélange entre les fluides circulant dans les deux circuits (primaire et secondaire). On évite de la sorte que l'eau industrielle chargée en minéraux et polluants divers provoque des dépôts dans le serpentin de refroidissement.

2-b) Caractéristiques principales de l'aimant :

- Champ maximum : +/-0,94 T (ou 9400 Gauss)
- Puissance électrique consommée à champ maximum : 2,4 KW
- Poids : 2700 Kg
- Diamètre des pièces polaires : 302,26 mm
- Distance entre les pièces polaires : 63,5 mm

2-c) Mise en fonction de l'aimant :

En raison du temps nécessaire pour la stabilisation en température de l'aimant, nous vous proposons de le mettre en route dès maintenant. Vous mettrez ce temps à profit pour lire la suite du texte.
D'après vous, pourquoi faut-il un certain temps pour obtenir une bonne stabilisation en température?

Avertissements préliminaires : Lorsque l'aimant est sous tension, le champ magnétique qui règne entre les pièces polaires et à proximité directe de l'aimant est considérable. Il est impératif de faire en sorte

qu'aucun matériau magnétique ne soit introduit dans l'aimant ou abandonné à proximité de celui-ci. Ne faites pas l'essai d'approcher un objet magnétique de l'électroaimant ; VOUS NE SAUREZ PAS LE RETENIR. Veillez également à mettre à l'abri vos cartes de banque, de mutuelle, … Ainsi que vos objets personnels magnétiques : Lunettes, clefs, montres, stylos, briquets, …

1) Ouvrir la vanne d'arrivée d'eau industrielle.

Vanne d'arrivée d'eau industrielle et évacuation du circuit secondaire

2) Presser sur le bouton « Start » de l'unité de pompe jusqu'à ce que les trois voyants de sécurité soient éteints (« Niveau d'eau distillée », « Pression échangeur » et « Pression filtre »). Vous devriez percevoir un bruit d'écoulement d'eau.

Unité de pompe

3) Positionner les réglages de limitation de tension (bouton gris) et de limitation de courant (boutons 100% et bouton 1%) de l'alimentation Drusch sur 0, et ensuite basculer l'interrupteur de l'alimentation sur « marche ». Un voyant rouge s'allume.

Panneau de contrôle de l'alimentation de puissance DRUSCH

4) Presser sur le bouton « marche » jusqu'à ce qu'un second voyant rouge s'allume (quelques secondes)

5) Augmenter lentement et progressivement la limitation de tension jusqu'au maximum (bouton gris)

6) Régler l'intensité de champ voulue en agissant sur le réglage du courant (réglage grossier 100% et réglage fin 1%). Pour un réglage approximatif de 7,55 graduations sur le potentiomètre de réglage

grossier du courant et 5,00 sur le réglage fin vous obtiendrez un champ magnétique B_0 correspondant à la résonance des protons aux alentours de 41MHz.

7) Attendre que le champ se soit stabilisé avant d'effectuer des mesures qui nécessitent précision et reproductibilité (+/- 1h).

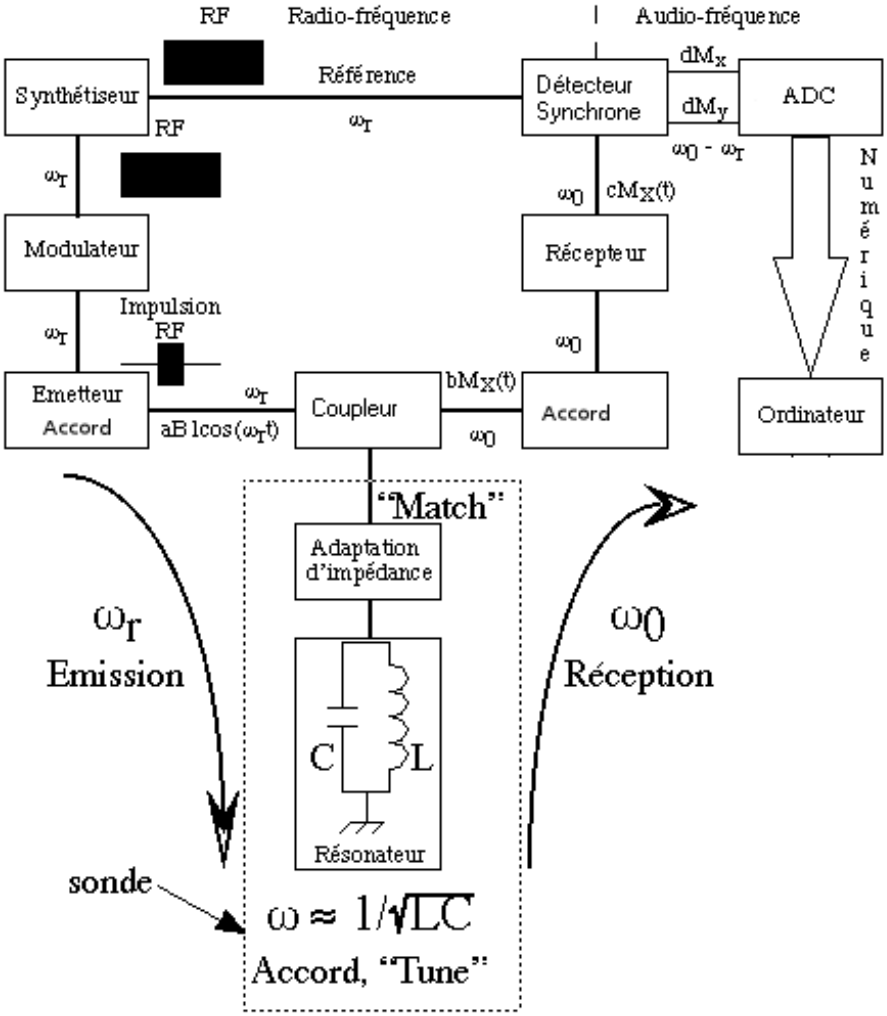
2-d) Arrêt de l'aimant :

Avertissements préliminaires : *La quantité d'énergie stockée dans cet aimant est considérable. Une coupure brutale de l'alimentation pourrait avoir des effets désastreux sur l'électronique de régulation. Veillez donc à respecter scrupuleusement la procédure qui suit.*

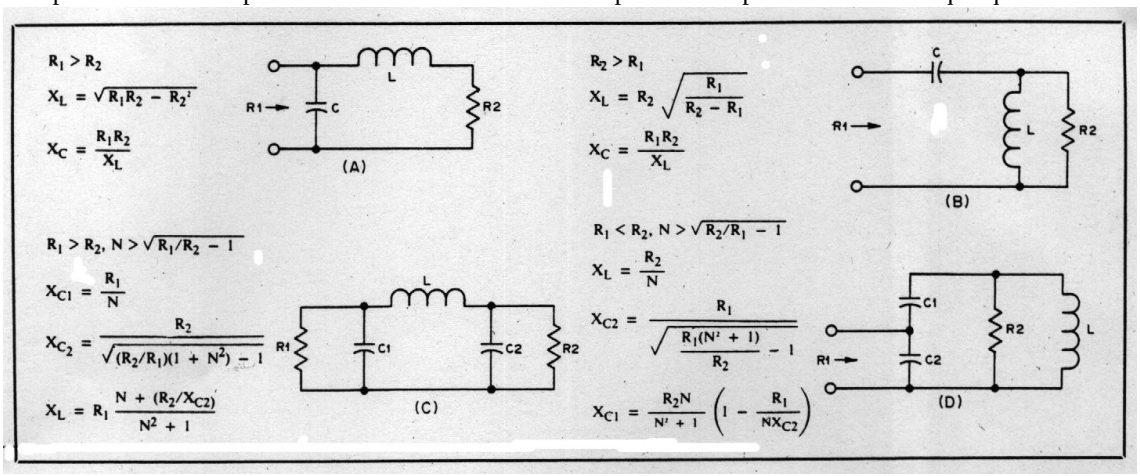
1) Diminuer lentement et progressivement la limitation de tension (bouton gris) jusqu'au minimum. Les boutons de réglage du courant (fine et coarse) peuvent rester sur leurs valeurs respectives.
2) Presser sur le bouton « Arrêt »
3) Basculer l'interrupteur de l'alimentation sur « référence »
4) Presser sur le bouton « Stop » de l'unité de pompe
5) Fermer la vanne d'arrivée d'eau industrielle.

3) Description de la console SXP

La console SXP contient la plupart des modules nécessaires au fonctionnement du spectromètre ;



A de nombreux endroits, il est fait appel à des circuit d'accord. Leur rôle est d'optimiser le couplage entre deux éléments du circuit ayant une impédance différente. De cette manière, le transfert d'énergie sera optimisé. Il existe plusieurs modèles de circuits d'adaptation d'impédance. En voici quelques-uns:



3-a) Le synthétiseur de fréquence (type ADRET 6315),

Localisation : *Il est posé sur la tablette supérieure de la console.*

Fonction : *Il fixe la fréquence de fonctionnement du spectromètre. Le signal issu de ce synthétiseur servira à fabriquer les trains d'impulsions radiofréquence (émission). Ce même signal servira également de référence lors de la détection synchrone (réception).*

3-b) La base de temps (TIME BASE),

Localisation : *Elle se situe au centre de la console, en-dessous de l'oscilloscope.*

Fonction : *Elle fait partie du modulateur. Elle fixe le rythme régulier auquel est répétée la séquence d'impulsion(s) générée par les modules suivants (Programmer et Pulse A à D).*

3-c) Les générateurs d'impulsions (A, B, C et D),

Localisation : *Ils se situent au centre de la console, en-dessous de l'oscilloscope.*

Fonction : *Ils font partie du modulateur. Chacun de ces générateurs génère une impulsion de longueur programmable précédée d'un délai lui aussi programmable. Le moment de déclenchement de cette impulsion est programmable (voir ci-dessous).*

3-d) Le programmeur,

Localisation : *Il se situe au centre de la console, en-dessous de l'oscilloscope.*

Fonction : *Il fait partie du modulateur. Il définit le nombre d'impulsions générées entre deux battements de la base de temps et l'origine de ces impulsions (générateur d'impulsions A, B, C ou D). C'est lui qui fixe la structure (nombre d'impulsions et ordre de déclenchement) des trains d'impulsions qui donneront naissance au train d'impulsions radiofréquence (voir ci-dessous).*

3-e) Le module Gated amplifier et phases shifters,

Localisation : *Module situé en dessous du synthétiseur ADRET 6315.*

Fonction : *Il fait partie du modulateur. C'est dans ce module qu'est effectué le produit du train d'impulsions (constitué d'une suite de 0 et de 1 logiques) avec le signal d'amplitude et de fréquence constantes issu du synthétiseur, afin de générer le train d'impulsions radiofréquence. Il permet aussi d'ajuster la phase du signal de référence.*

3-f) L'amplificateur de puissance des trains d'impulsions radiofréquence (émetteur)

Localisation : *Module situé à l'extrême droite de la console.*

Fonction : *Une fois générés par le Gated Amplifier, les trains d'impulsions radiofréquence sont amplifiés avant d'être injectés dans le coupleur puis le probe. La puissance de sortie de ce module est réglable. Elle peut atteindre plus d'un millier de watt.*

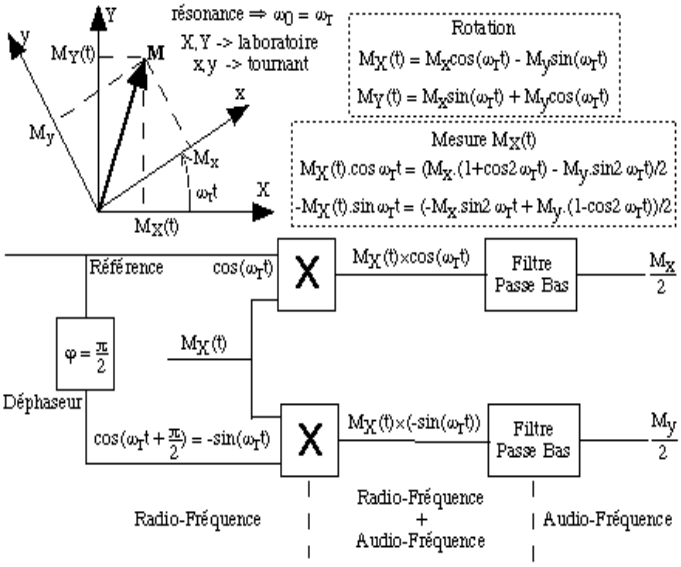
3-g) Le récepteur et le détecteur synchrone

Localisation : *Situé entre le module amplificateur de puissance et l'oscilloscope.*

Fonction : *Une fois que l'échantillon placé dans le probe a été irradié par le train d'impulsions radiofréquence, son système de spin va répondre en ré-émettant un signal radiofréquence. Ce signal sera capté par la bobine du probe (celle-la même qui a servi en émission) puis transitera par le préamplificateur et le coupleur émission-réception pour aboutir dans la console, au niveau du récepteur et du détecteur synchrone.*

Le rôle du récepteur et du détecteur synchrone est de démoduler le signal radiofréquence à l'aide d'un détecteur à deux canaux en quadrature, afin d'en extraire toute l'information (FID canaux Réel et

Imaginaire). La fréquence de référence du détecteur synchrone est issue du synthétiseur de fréquence et est rigoureusement la même que celle utilisée à l'émission pour fabriquer les trains d'impulsions radiofréquence.



3-h) L'oscilloscope de visualisation

Permet de visualiser les signaux démodulés (FID canaux Réel et Imaginaire) par le détecteur synchrone.

3-i) Les alimentations

Les alimentations électriques nécessaires au fonctionnement du spectromètre occupent toute la partie inférieure de la console.

3-j) Les câbles coaxiaux

L'ensemble des signaux haute fréquence est véhiculé par des câbles coaxiaux blindés. Ceux-ci sont constitués d'une âme centrale en cuivre, entourée d'un isolant puis d'une tresse de blindage reliée à la masse. Les câbles coaxiaux sont caractérisés par:

1) leur impédance caractéristique. Celle-ci correspond à l'impédance mesurée à l'entrée du câble lorsque son extrémité est connectée à une charge dont l'impédance équivaut à l'impédance caractéritique... Et ceci quelle que soit la longueur du câble considéré.
2) Leur capacité distribuée. En effet, deux conducteur électriques placés à proximité l'un de l'autre (ici: l'âme centrale et la tresse de masse) donnent naissance à un condensateur. Sa valeur (pf) dépend de sa géométrie (S= surface, d= distance) et de la nature du milieu qui sépare les conducteurs (ε):

$$C = \frac{\varepsilon * S}{d}$$

3) Leur inductance distribuée. Tout conducteur électrique présente une inductance non nulle.
4) Leur facteur de vélocité. Les signaux électriques voyagent dans les câbles coaxiaux à une vitesse inférieure à celle de la lumière. Ce coefficient permet d'estimer cette vitesse.
5) Etc...

Pour plus d'information, voir le tableau ci-dessous.

Coaxial Cable Equations

$$C\ (pf/ft) = \frac{7.36\epsilon}{\log (D/d)}$$

$$L\ (\mu H/ft) = 0.14 \log \frac{D}{d}$$

$$Z_0\ (ohms) = \sqrt{\frac{L}{C}} = \left(\frac{138}{\sqrt{\epsilon}}\right)\left(\log \frac{D}{d}\right)$$

$$VF\ \%\ (velocity\ factor,\ ref.\ speed\ of\ light) = \frac{100}{\sqrt{\epsilon}}$$

$$Time\ delay\ (ns/ft) = 1.016\sqrt{\epsilon}$$

$$f\ (cutoff/GHz) = \frac{7.50}{\sqrt{\epsilon}\,(D + d)}$$

$$Refl\ coef = |\rho| = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} = \frac{SWR - 1}{SWR + 1}$$

$$SWR = \frac{1 + |\rho|}{1 - |\rho|}$$

$$V\ peak = \frac{(1.15\ Sd)\ (\log D/d)}{K}$$

$$A = \frac{0.435}{Z_0\ D}\left[\frac{D}{d}\ (K1 + K2)\right]\sqrt{f} + 2.78\sqrt{\epsilon}\,(PF)(f)$$

where
- A = atten in dB/100 ft
- d = OD of inner conductor
- D = ID of outer conductor
- S = max voltage gradient of insulation in volts/mil
- ϵ = dielectric constant
- K = safety factor
- K1 = strand factor
- K2 = braid factor
- f = freq in MHz
- PF = power factor

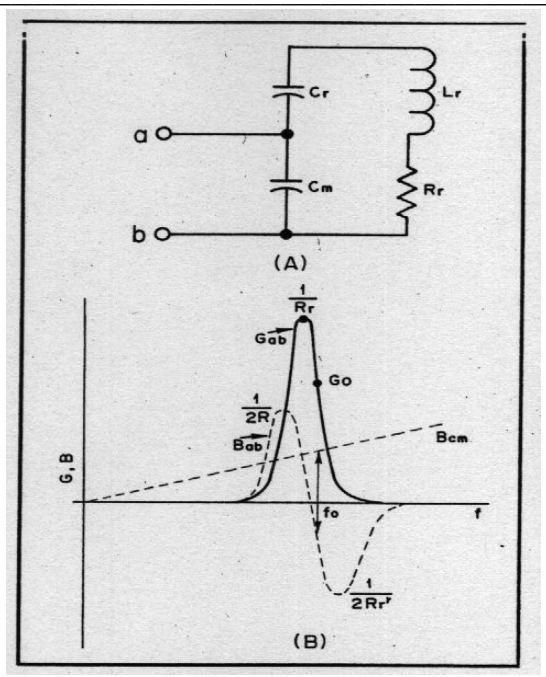
Note: Obtain K1 and K2 data from manufacturer.

4) Le probe et l'équipement électronique associé

4-a) Le probe et son mécanisme de positionnement

Le probe (voir dessin ci-dessous) est essentiellement composé d'un circuit résonant série (L_r et C_r) d'une capacité d'adaptation d'impédance (C_m) et d'un blindage métallique. La résistance R_r représente les pertes dans le circuit.
L'échantillon à analyser est placé au centre de la bobine du probe (L_r). Le condensateur C_r permet alors d'ajuster précisément la fréquence de résonance série du probe en fonction du noyau à observer et de la susceptibilité magnétique de l'échantillon. Le second condensateur variable (C_m ou Cmatch) sert à optimiser le transfert d'énergie en adaptant l'impédance du circuit résonant série à celle du câble coaxial d'alimentation (Z câble = 52 Ohm). Un mécanisme de positionnement à trois degrés de liberté (X, Y et Z) permet de déplacer le probe au centre des pièces polaires de l'électroaimant.

4-b) Courbe de réponse en fréquence du probe:



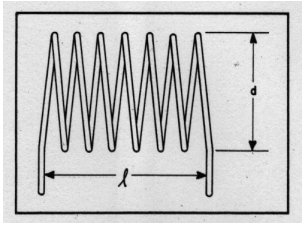
Un circuit RLC de type résonant série est relié à l'extrémité du câble coaxial par les points a et b . Le condensateur C_m est monté en parallèle avec le circuit résonant. L'analyse de ce circuit en terme de conductance et de susceptance nous donne les formules suivantes:

$$G_{ab} = \frac{R_r}{(R_r^2 + X^2)} \quad \text{et} \quad B_{ab} = B_{cm} - \frac{X}{(R_r^2 + X^2)}$$

Le graphique du bas (B) nous permet de mieux comprendre ce qui se passe:
Pour une certaine fréquence, la réactance inductive va annuler la réactance capacitive série (cela se passe à une fréquence légèrement inférieure à F_0 où la courbe de conductance atteint un sommet). En fonction de la valeur de la susceptance de couplage B_m, il est possible de trouver un point où la susceptance total à l'entrée vaut zéro. A la fréquence F_0 la conductance à l'entrée « a » vaut alors G_0. Comme G_0 est plus petit que la conductance au sommet de la courbe, $1/G_0$ ou R_0 sera plus grand que R_r. Cet effet est utilisé pour adapter l'impédance du circuit résonant au câble coaxial dont l'impédance caractéristique vaut 52 Ohm.

4-c) Calcul du probe RMN:

1) Estimation de la valeur de la bobine Lr



La bobine RMN est constituée de 15 spires jointives bobinées sur un manchon creux en téflon de 6mm de diamètre et de 12mm de long. L'inductance de cette bobine peut être estimée par la formule empirique de Nagaoka:

$$L = \frac{(d^2 n^2)}{(18\mathrm{d} + 40\mathrm{l})}$$

où
L = inductance en µH
d = diamètre de la bobine en inches (1 inche = 2,54 cm)
l = longueur de la bobine en inches (1 inche = 2,54 cm)
n = nombre de tours

Dans le cas qui nous concerne, la self vaut donc 0,542µH

2) Calcul de C_r:

Les données dont nous disposons sont les suivantes:
Fréquence: F= 41MHz
Impédance caractéristique du câble coaxial: $Z_{coax}=1/G_{ab}$ = 52 Ohm
Valeur estimée de R_r: 5 Ohm
Valeur de la self (calculée ci-dessus): L= 0,542µH

$$X = \sqrt{(Z_{coax} R_r) - R_r^2} = 15{,}329\,\Omega$$
$$L_r = \omega L = 139{,}77\,\Omega$$
$$Z_{cr} = L_r - X = 124{,}383\,\Omega$$
$$C_r = \frac{1}{(\omega Z_{cr})} = 31{,}2\,pF$$

3) Calcul de C_m:

Pour obtenir une adaptation parfaite de l'impédance, il faut que la susceptance à l'entrée soit nulle.

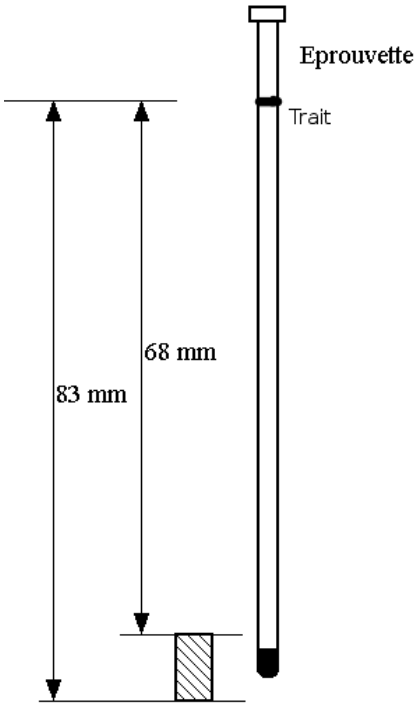
$$0 = B_{cm} - \frac{X}{(R_r^2 + X^2)}$$

d'où

$$B_{cm} = \frac{X}{(R_r^2 + X^2)} = 0{,}05896\,siemens$$
$$Z_{cm} = \frac{1}{B_{cm}} = 16{,}96\,\Omega$$
$$C_m = \frac{1}{(\omega Z_{cm})} = 228{,}87\,pF$$

4-d) Mise en place de l'échantillon

Attention l'éprouvette que vous allez utiliser est constituée d'un verre spécial ne contenant pas de protons (verre RMN). Ce type de matériaux est extrêmement fragile. Manipulez l'éprouvette avec précaution.



1) Nettoyer méticuleusement la seringue (et son aiguille) à l'eau distillée puis sécher en « pistonnant » rapidement plusieurs fois.

2) Nettoyer l'éprouvette à l'eau distillée puis laisser sécher (tête en bas).

3) A l'aide de la seringue, verser +/- 2 mm d'échantillon à analyser dans le fond de l'éprouvette en évitant la formation de bulles d'air dans le liquide ou le dépôt de gouttelettes sur les bords.

4) Insérer l'éprouvette de telle sorte qu'une fois dans le probe, l'échantillon à analyser (H_2O) soit centré par rapport à la bobine (voir figure). Pour vous faciliter la tâche, nous vous conseillons de tracer un repère de profondeur sur l'éprouvette.

5) Pré-Réglez le Tune sur 400.

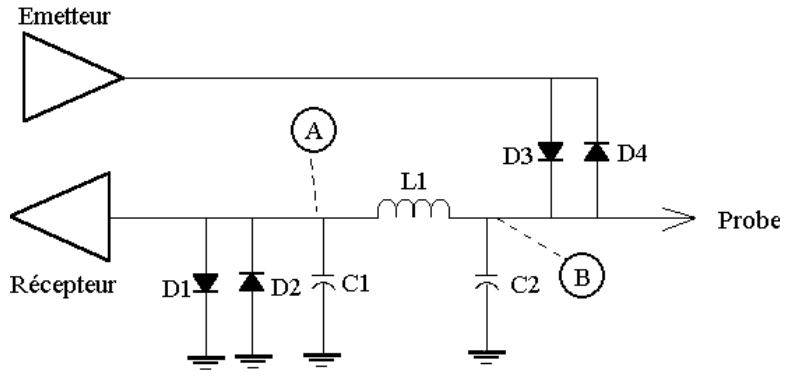
6) Pré-Réglez le Match sur 400.

4-e) Le préamplificateur de réception

Le préamplificateur de réception, fixé sur le probe, permet d'amplifier les signaux nucléaires le plus près possible de là où ils sont recueillis, afin d'assurer un bon rapport signal/bruit. Ensuite, ces signaux transitent par le coupleur avant de rejoindre le récepteur.

4-f) Le coupleur

Le probe doit être relié d'une part à l'amplificateur de puissance chargé d'amplifier le train d'impulsions radiofréquence d'irradiation (émission) et d'autre part au préamplificateur chargé de recueillir les signaux nucléaires émis par le système de spin après irradiation (réception). Incidemment, il permet d'éviter que le signal d'irradiation (1000 Watts sous 50 Ohms, soit 223Vpp) ne détruise le récepteur (la sensibilité du récepteur est de l'ordre de 1µVpp).



En émission, les tensions circulant dans le coupleur sont relativement élevées (plusieurs centaines de Volts). Les diodes D1 et D3 sont polarisées dans le sens direct (passant) durant les alternances positives du signal issu de l'émetteur. Les diodes D2 et D4 quant à elles sont polarisées dans le sens direct durant les alternances négatives. Nous pouvons considérer qu'en émission, l'émetteur est directement raccordé au probe (point « B ») et que le point « A » est relié à la masse (C1 est court-circuité par les diodes D1 et D2). Le récepteur se retrouve à la masse et est donc « virtuellement déconnecté » du probe.
L1 et C2 forment un circuit résonant parallèle dont l'impédance à la fréquence de résonance est très élevée. Cette configuration a un effet bénéfique sur la pureté des signaux d'émission car le circuit résonant parallèle débarrasse le signal issu de l'émetteur d'éventuelles harmoniques indésirables.

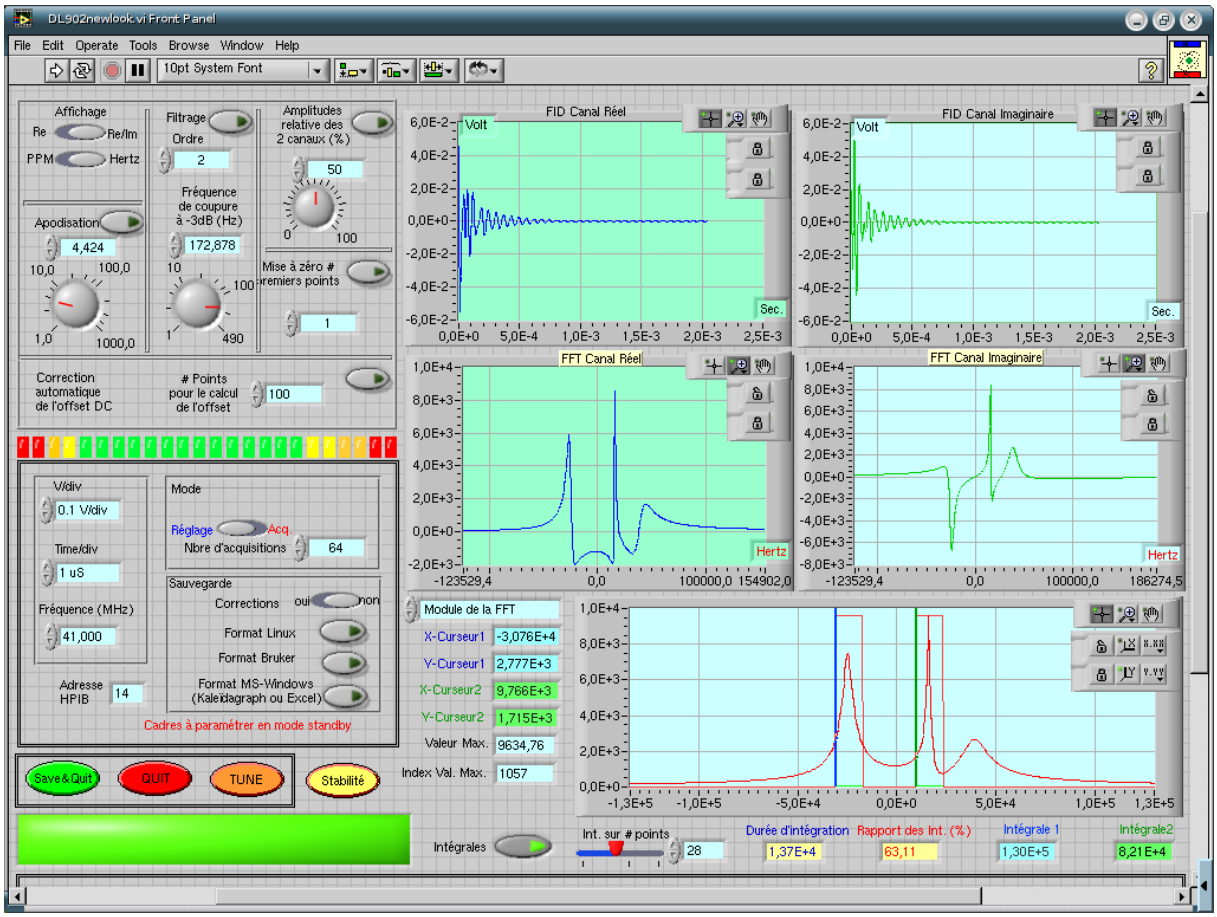
En réception, les signaux recueillies par le probe sont faibles (quelques µV). A ce niveau de tension, les diodes ne sont pas conductrices. Elles peuvent toutes être assimilées à un isolant. L'émetteur est dès lors complètement déconnecté (D3 et D4 bloquées). Le probe est relié au récepteur via le circuit en pi constitué de C2, L1 et C1 (D1 et D2 bloquées). En électrotechnique, on peut montrer qu'un circuit en pi terminé à ses deux extrémités par son impédance caractéristique (en l'occurrence 50 Ohm) se comporte comme un filtre passe-bas. Ce filtrage a un effet bénéfique sur le rapport signal/bruit.

5) Le système d'acquisition (DL902)

Le système d'acquisition permet de transférer les FID's de la console SXP vers le monde extérieur. Il s'articule autour d'un « Transient recorder DL902 ». Cet appareil n'est rien d'autre qu'un « oscilloscope » à mémoire mais dépourvu d'écran de visualisation. Une fois mémorisés dans le DL902, les signaux démodulés (FID canaux Réel et Imaginaire) seront pris en charge par l'ordinateur via un bus parallèle de type IEEE488 (= GPIB ou HPIB).

Le protocole de communication utilisé permet à l'ordinateur de gérer plusieurs appareils de mesures connectés simultanément à un même bus IEEE488. Pour ce faire, chacun des appareils connectés possède son adresse électronique propre. L'ordinateur envoie ses instructions en les faisant précéder de l'adresse du destinataire. Seul celui-ci répondra à la requête alors que les appareils non concernés resteront inactifs. Dans la configuration que vous allez utiliser, l'adresse IEEE488 du DL902 est le n°14. Vous n'aurez pas à vous soucier de ce protocole de communication, il est entièrement pris en charge par le programme.

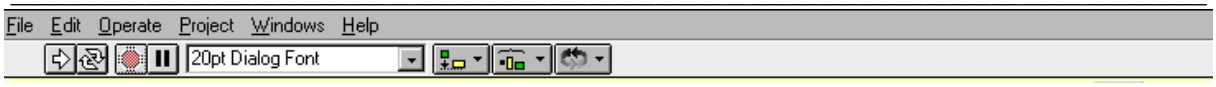
6) Utilisation du programme d'acquisition



Le programme d'acquisition (DL902.vi) a été rédigé en langage Labview. Il permet d'acquérir les FID's et ensuite de les visualiser dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel.

Démarrez Labview depuis le bureau en double-cliquant sur son icône. Chargez alors le programme d'acquisition (/home/student/Desktop/DL902/DL902.vi). Le tableau de bord apparaît, vous êtes alors en mode « Standby ». Le tableau de bord est composé de plusieurs zones ; la ligne des menus déroulant (tout au-dessus de l'écran) avec en dessous la partie gauche de l'écran comportant les commandes et la partie droite comportant les graphiques.

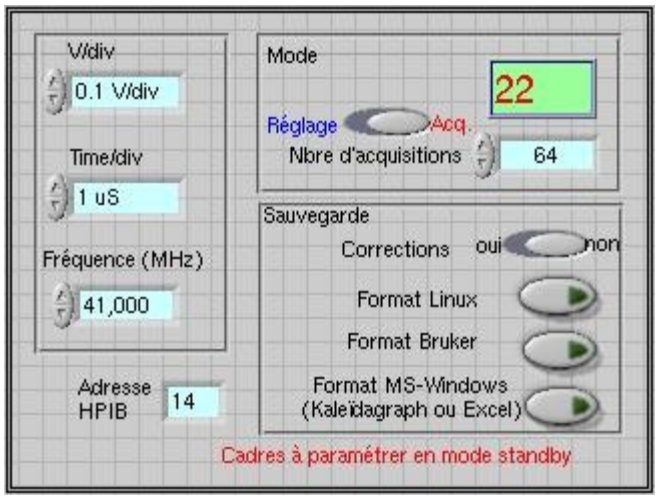
6-a) Les commandes :



Le programme est en mode « Standby » (sommeil) lorsque la troisième icône située en dessous de « Operate » est en grisé. On active le programme en cliquant sur (première icône). A ce moment, la troisième icône devient rouge vif. En cas de problème, il est possible de réinitialiser le programme en sélectionnant « Reinitialize all to default » dans le menu « Operate » depuis le mode « Standby ».

Certaines options et certains paramètres doivent obligatoirement être paramétrés lorsque le programme est en « Standby » (toute modification de ces options ou paramètres en mode « Acquisition » ne sera pas prise en compte ou dégradera l'acquisition). Ils sont regroupés dans « Cadres à paramétrer avant l'acquisition ». Les autres options et paramètres sont situés dans le cadre supérieur.

6-a-1) Cadres à paramétrer avant l'acquisition



Comme signalé plus haut, il faut introduire l'adresse du DL902 dans le champ « Adresse HPIB ». La bonne valeur est en l'occurrence 14.

Certains paramètres sont nécessaires afin de permettre au programme d'étalonner automatiquement les échelles des graphiques:

1) V/div ; sélectionner la valeur correspondant à celle des boutons « Volt Full Scale » du DL902 (utilisez la même valeur pour les deux canaux du DL902)
2) Time/div; sélectionner la valeur correspondant à celle des boutons « Sample A » et « Sample B » du DL902 (utilisez la même valeur pour les deux canaux du DL902)
3) Fréquence (MHz) ; sélectionner la valeur en MHz correspondant à celle du synthétiseur « ADRET 6315» qui se trouve au-dessus de la console SXP.

L'option Mode (Réglage ou Acquisition) et le paramètre « Nbre. D'Acquisitions » sont relatifs au déroulement du programme :

En mode « Réglage » les données sont acquises, affichées puis remplacées par celles de la manipulation suivante.

En mode « Acquisition » les données sont acquises, affichées puis accumulées aux précédentes afin d'en augmenter le rapport signal/bruit.

Dans ce second mode, il convient d'indiquer le nombre d'acquisitions successives à effectuer.

Le cadre « Sauvegarde » permet l'enregistrement des données :

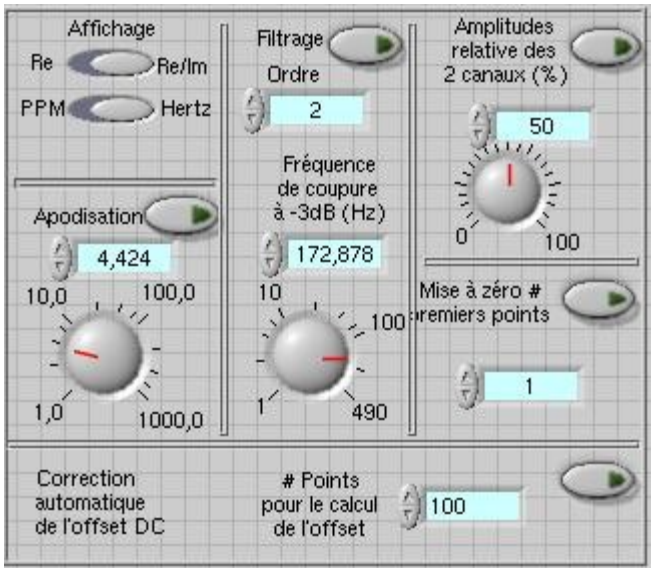
Il est possible de sauvegarder les données sous différents formats.

1. Le format Linux sauvegarde les données dans un fichier lisible par les logiciels XM-Grace, GNUPlot et LabPlot.
2. Le format Bruker sauvegarde les données dans un format largement utilisé dans le monde de la RMN.
3. Le format MS-Windows permet de sauvegarder les données dans un fichier lisible par les logiciels Excel et Kaleïdagraph.

Attention : Si vous ne sélectionnez aucune case, il vous sera impossible de sauvegarder vos données une fois en mode « acquisition ». Vous serez obligé de repasser par le mode « Standby » afin de sélectionner au moins l'une des cases de sauvegarde et vous perdrez les données précédentes…

Le bouton « Corrections » permet de demander au programme de lancer la routine de correction de phase puis de correction de la ligne de base juste avant avant de sauvegarder.

6-a-2) Cadre supérieur :



Affichage :

« Re/Im »-« Re » permet d'afficher soit les deux canaux (Réel et Imaginaire) soit uniquement le canal Réel (mais sur toute la largeur disponible).

« PPM »-« Hertz » permet de graduer l'axe X des FFTs et du spectre de puissance soit en PPM (partie par million) soit en Hertz. Dans ce programme d'acquisition, le « 0 » se trouve toujours au centre du spectre.

Filtrage numérique du FID.

Si vous souhaitez filtrer numériquement, il convient de définir la fréquence de coupure du filtre (à –3db) et l'ordre de celui-ci (l'ordre détermine la raideur des flancs).

Apodisation :

Multiplication du FID par une exponentielle décroissante afin d'en augmenter le rapport signal sur bruit (mais au détriment de la résolution…).

Amplitudes relatives des 2 canaux (%) :
Permet d'ajuster l'amplitude relative des deux FID's avant transformée de Fourier.

Mise à zéro # premiers points :
Permet de supprimer un restant de grande impulsion en mettant à zéro les # premiers points.

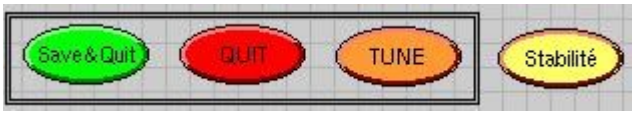
Correction automatique de l'offset DC :
Corrige automatiquement le décalage DC du FID (canal réel et canal imaginaire) en effectuant une moyenne du FID sur les # derniers points de celui-ci. Fonctionne relativement bien dans le cas de FID's courts.

6-a-3) Le « Bar-Graph »

Le Transient Recorder DL902 est pourvu d'un convertisseur « Analogue vers Digital » d'une résolution de 8 bits. Cet ADC permet ainsi de convertir le signal entrant en 2^8 valeurs digitales différentes. Si le signal entrant a une amplitude faible, le nombre de valeurs utilisées pour le représenter sera lui aussi peu élevé (les pas de quantification seront visibles à l'écran). A contrario, si le signal d'entrée a une amplitude trop importante, il sera impossible de le représenter avec seulement 8 bits (saturation). Ces deux cas de figure introduisent des distorsions importantes du signal (distorsions visibles sur la FFT).

Un « Bar-Graph » vous permet en permanence de vous assurer que l'amplitude des signaux est compatible avec des deux ADCs (parties réelle et imaginaire). Veillez à toujours faire en sorte que le signal se situe dans la zone verte. Pour ce faire, vous pouvez jouer sur la sensibilité verticale de DL902 (boutons « Volt full scale ») ou sur l'atténuateur d'entrée du module récepteur (bouton « sensitivity »).

6-a-4) Les commandes fondamentales (tout en dessous) :

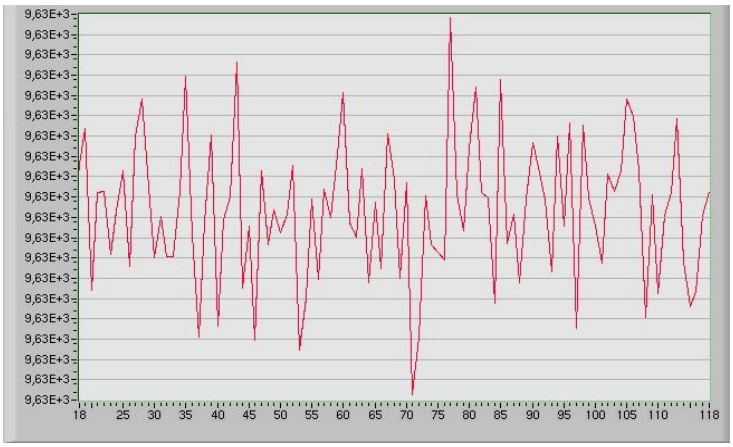


a) Save & Quit : permet de sauver les données. Si le bouton « Corrections » du cadre « Sauvegarde » est activé, vous serez amenés à effectuer les corrections de phase (1er et second ordre) puis la correction de la ligne de base avant d 'effectuer les sauvegardes.
b) Quit: quitter le programme (sans sauvegarder les données)
c) Tune: fait apparaître un outil permettant de faciliter le tune du probe.

Lors de ce réglage, il faut utiliser une seule et brève impulsion d'irradiation (< à 90°). C-à-d: le combinateur « Pulse Width » doit être placé sur 0,5µS et le potentiomètre multitour sur 0. La longueur de l'impulsion vaut alors 0,5+(0*0,5)µS.

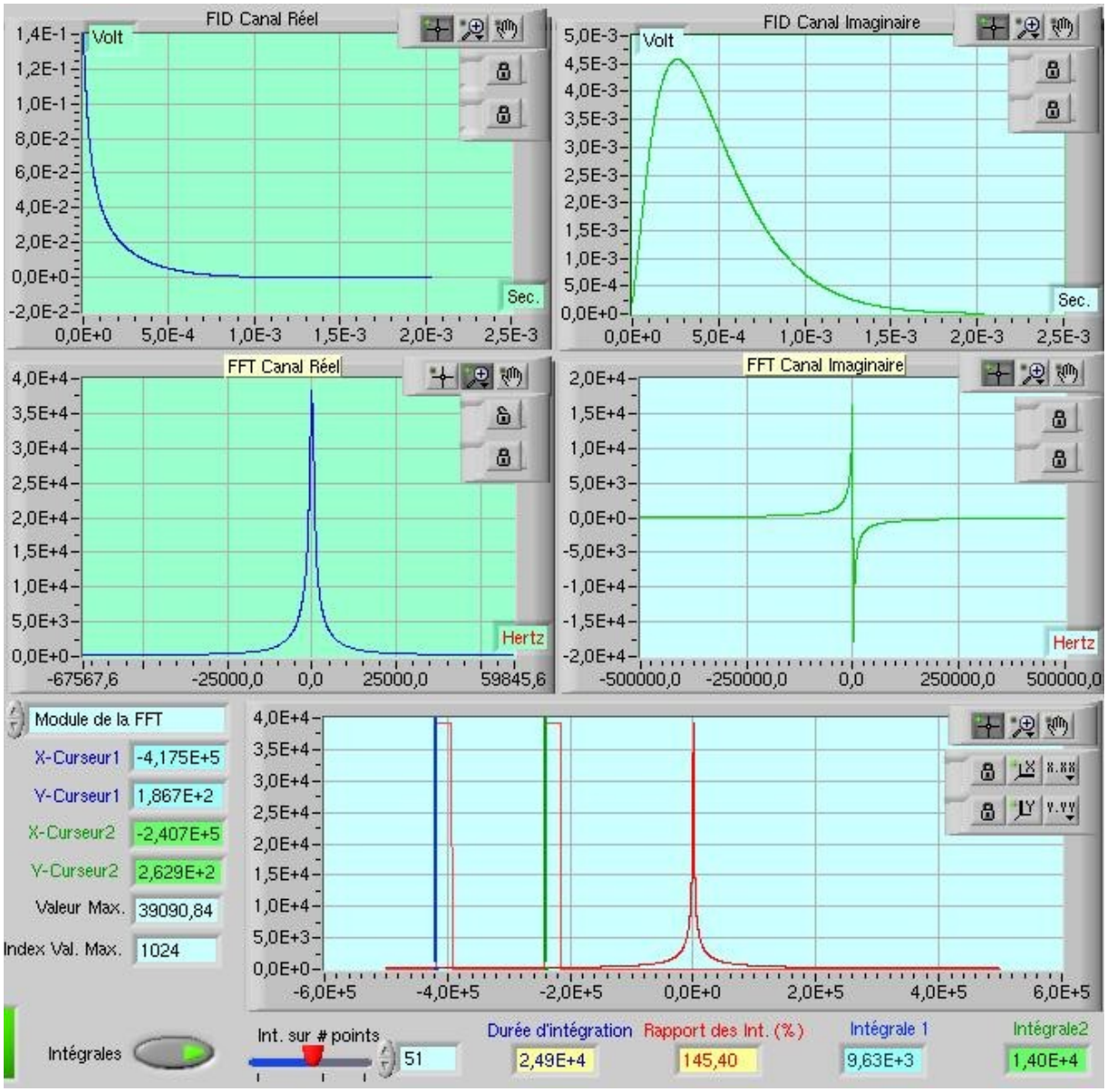
Il convient alors d'ajuster les réglages « TUNE » et « MATCH » du probe de manière à optimiser l'amplitude du signal recueilli, **tout en veillant à ce que le convertisseur « analogue vers digital » du Transient Recorder DL902 (bar-graph) ne sature pas (auquel cas, vous devrez modifier le réglage de l'atténuateur)**. Une fois le probe correctement réglé, presser une seconde fois sur la touche « TUNE » pour sortir de la routine. Ce mode de réglage permet aussi d'optimiser l'accord du préampli.

d) Stabilité : permet d'afficher un graphique représentant l'amplitude maximale de FID's successifs en fonction du temps.



Remarque : il faut presser brièvement sur la touche souhaitée. Quelques secondes peuvent s'écouler avant qu'elle agisse.

6-b) Les graphiques :



Par défaut, les graphiques suivants sont visibles (de gauche à droite et de haut en bas) :

1) FID Canal Réel
2) FID Canal Imaginaire
3) FFT Canal Réel
4) FFT Canal Imaginaire
5) Graphique « au choix » (FID Canal Réel ou Imaginaire, FFT Canal Réel ou Imaginaire, Module du FID ou Spectre de Puissance)

Les FID's ont leurs axes X gradués en seconde et leurs axes Y gradués en Volt.
Les FFTs et le spectre de puissance ont leurs axes X gradués par défaut en Hertz avec le point à 0 Hertz arbitrairement placé au centre.
Par 0 Hertz il faut entendre « aucun offset par rapport à la fréquence d'irradiation du système de spin ».

La graduation des axes Y des FFTs et du spectre de puissance est arbitraire.

1. Il est possible de ne visualiser que le canal réel (FID et FFT) de manière à ce que les graphes occupent un espace deux fois plus grand (voir plus haut).
2. Il est possible de graduer les axes des FFTs et du spectre de Puissance en PPM (partie par million) à la place des Hertz (voir plus haut).
3. Il est possible, dans le graphe « au choix » de faire apparaître des outils permettant de calculer les intégrales de deux zones différentes du signal. L'emplacement et la taille de ces zones sont déterminés par l'utilisateur.

Au dessus de chaque graphique figure un petit tableau permettant de geler les échelles (plus de mise à l'échelle automatique), d'effectuer des zooms, d'utiliser un curseur ou de « déplacer la fenêtre de visualisation en mode zoom ».

Les échelles des graphiques sont dynamiques. Elles changent donc constamment en fonction des signaux affichés (ceci est nécessaire en cas d'acquisition par exemple). Vous avez la possibilité de figer provisoirement une échelle (axe X ou Y), afin d'effectuer des mesures comparatives d'amplitude. Pour cela, il suffit de cliquer sur cadenas correspondant (cadenas ouvert). Une nouvelle pression sur ce même cadenas (cadenas fermé) retourne dans le mode dynamique.

Le Graphique du bas est équipé de curseurs. Pour modifier la position des curseurs, il faut presser sur « la croix noire ». Faites alors glisser le curseur à l'aide de la souris afin, par exemple, de lire une valeur particulière du graphique.

Afin que le mode zoom soit utilisable, il convient de désactiver les échelles graphiques dynamiques (voir plus haut). Pour activer la fonction zoom, il faut presser sur la loupe. Un menu apparaît permettant de choisir le type de zoom :

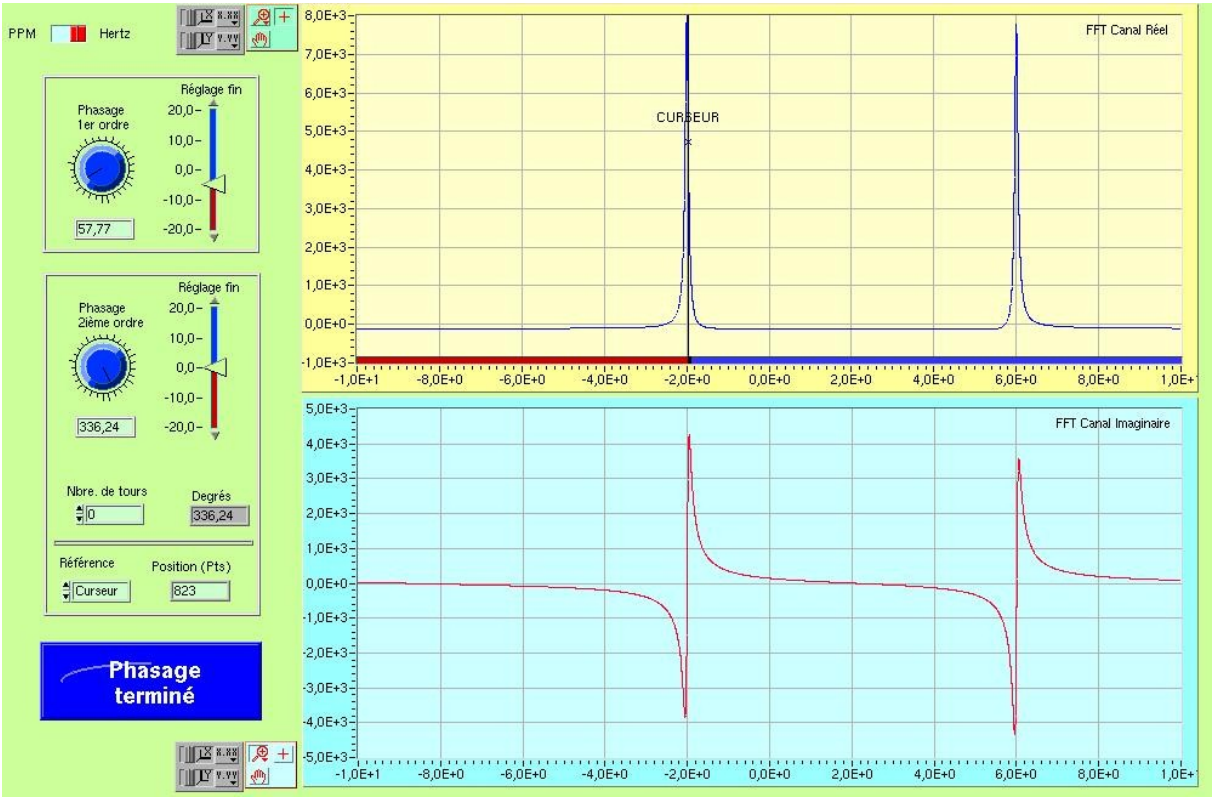
1) Zoom d'une portion du graphique délimitée par un carré
2) Zoom d'une portion du graphique suivant l'axe X
3) Zoom d'une portion du graphique suivant l'axe Y
4) Retour à l'écran précédent
5) Zoom centré sur un point
6) Zoom inverse centré sur un point.

Pour désactiver la fonction zoom, il suffit dans le petit tableau bleu de cliquer sur la touche X et ensuite sur la touche Y.

Pour « déplacer la loupe en mode zoom », utiliser la main disponible dans le petit tableau bleu.

6-c) Les routines de correction

6-c-1) La routine de correction de la phase :



Lors des manipulations, il peut être intéressant d'effectuer un traitement sommaire de vos données sans devoir quitter Labview. La routine de phasage a été implémentée à cette fin. Cette routine (ainsi que la routine de correction de la ligne de base) est appelée automatiquement si le bouton « Corrections » du cadre « Sauvegarde » a été activé avant l'acquisition.

Pressez sur la touche « Save&Quit » afin d'accéder à cette routine.
Un nouvel écran apparaît. Il affiche la FFT partie réelle et la FFT partie imaginaire.
Vous avez le choix d'étalonner l'axe X en Hertz ou en PPM.
Il faut ensuite choisir la référence du phasage

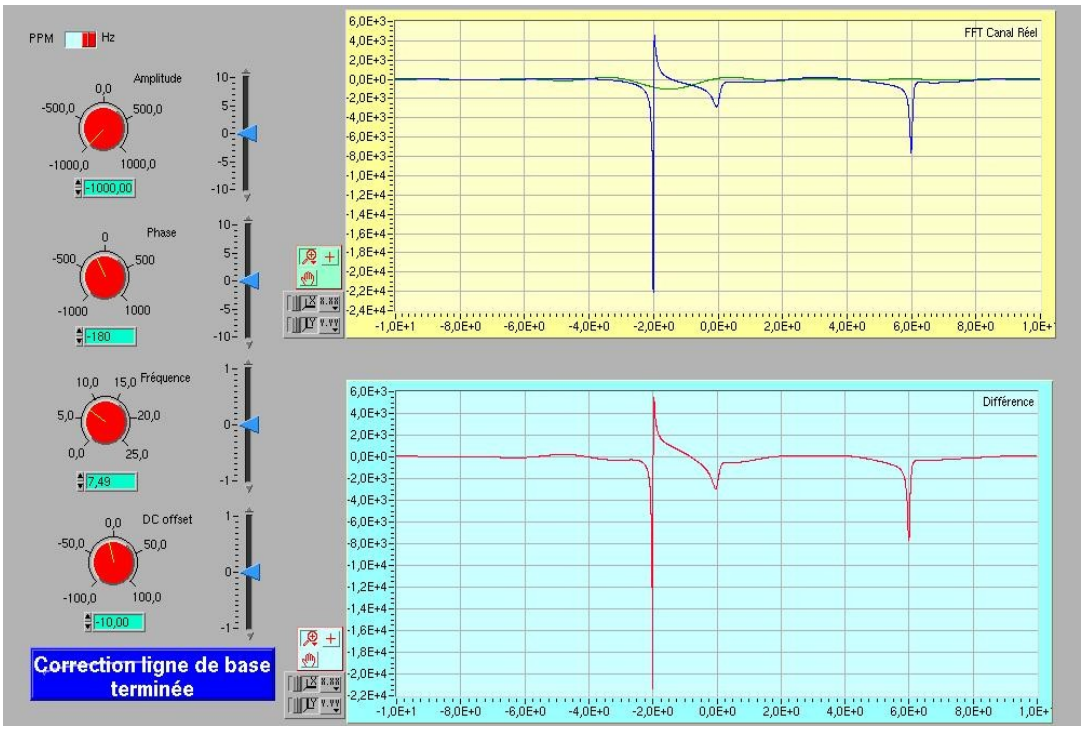
1. Curseur: La référence correspond à la position du curseur. Déplacez le curseur à l'endroit souhaité
2. Auto: La référence correspond au pic le plus grand sur le module de la FFT
3. Zéro: La référence correspond au premier point de la FFT

Le phasage d'ordre 1 s'effectue en tournant le bouton. (réglage fin à l'aide du curseur vertical)
Le phasage d'ordre 2 s'effectue en choisissant le nombre de tour puis en affinant avec le bouton rotatif à l'aide de la souris. (réglage fin à l'aide du curseur vertical).

Remarques:

1. *Pour plus de commodité et de précision il est conseillé de zoomer la partie intéressante du spectre.*
2. *Une fois le phasage terminé, pressez brièvement sur le bouton « Phasage terminé » afin d'accéder à la routine de correction de la ligne de base puis à la sauvegarde.*
3. *Le résultat du phasage remplace les données des graphes FFT partie réelle et partie imaginaire. Ces sont ces nouvelles données qui seront utilisées pour la routine de correction de la ligne de base avant d'être sauvegardées dans le(s) fichier(s) de données.*

6-c-1) La routine de correction de la ligne de base :



Cette routine permet d'effectuer une correction de la ligne de base par une fonction en sin(x)/x. Le cadre supérieur affiche la FFT partie réelle et la fonction de correction. Le cadre du dessous affiche le signal corrigé.

Le bouton PPM/Hz permet de choisir le type de graduation pour l'axe X.

Les boutons Amplitude, Phase, Fréquence et Offset Continu permettent d'ajuster au mieux la fonction de correction en sin(x)/x. Utiliser les curseurs verticaux pour le réglage fin.

Une fois la correction terminée pressez brièvement sur le bouton « Correction ligne de base terminée » afin d'accéder à la routine de sauvegarde ou de retourner au tableau de bord (**vous retourneriez automatiquement au tableau de bord si vous n'aviez sélectionné aucune option de sauvegarde lorsque vous étiez en mode « Standby »**). Le résultat de cette routine sera sauvé dans la colonne 8 du fichier de données (formats Linux et Windows).

6-d) La routine de sauvegarde :

6-d-1) Routine de sauvegarde en format Linux

Cette routine génère un fichier directement utilisable par (entre-autres) XM-Grace, GNUPlot et LabPlot.
Le fichier créé aura la forme d'un tableau qui comporte les colonnes suivantes:

1. L'axe X des FID
2. Le FID partie Réelle
3. Le FID partie Imaginaire
4. Le Module du FID

5. L'axe X des FFT (ppm ou Hz)
6. La FFT partie Réelle
7. La FFT partie Imaginaire
8. La FFT partie Réelle corrigée (ou la FFT partie Réelle si le bouton « Correction » du cadre « Sauvegarde n'est pas activé)
9. Le Spectre de Puissance (Module de la FFT).

Par défaut le fichier sera sauvegardé dans /home/student/Linux.dat.

6-d-2) Pour ouvrir le fichier créé dans XM-Grace :

1. Démarrer XM-Grace (Etoile/D'autres application/Sciences/Autres/Grace)
2. Ouvrir successivement Data/Import/ASCII
3. Dans le champ "Filters", taper *.dat
4. Choisir le bon répertoire (/home/student/)
5. Sélectionner le fichier (Linux.dat)
6. Dans le champ "Load as", sélectionner "Block Data"
7. Cliquer sur le cadre "Sélection" (en bas)
8. Choisir les colonnes souhaitées pour les axes X et Y

6-d-3) Sauvegarde en format Bruker

Cette routine génère un fichier directement utilisable par le programme commercial « 1D WIN NMR ».
Ce fichier ne contiendra que le FID (partie réelle et partie imaginaire). La transformée de Fourier devra être effectuée à l'aide d'un programme spécifique de traitement de données RMN (par exemple WINNMR).
Par défaut le fichier sera sauvegardé dans /home/student/BRUKER.TXT.

6-d-4) Pour ouvrir le fichier créé avec 1D WINNMR (dans Windows) :

1. Démarrer 1D WINNMR (« Démarrer », « Programmes », « Bruker », « 1D WINNMR »).
2. Sélectionner le menu « File » puis « Import »
3. Double-cliquez sur C:\ dans le cadre de droit du menu pop-up
4. Descendez l'ascenseur et sélectionnez le dossier « Windows » dans ce même cadre
5. Descendez l'ascenseur et sélectionnez le dossier « Bureau » dans ce même cadre
6. Dans le cadre de gauche sélectionnez le fichier « BRUKER.TXT »
7. Cliquez sur OK
8. Un nouveau menu pop-up apparaît, cochez la case « WINNMR ASCII file »

6-d-5) Routine de sauvegarde en mode compatible Kaleïdagraph ou Excel

Cette routine génère un fichier directement utilisable par Kaleïdagraph et Excel. Il conviendra de sélectionner le séparateur décimal adéquat (point ou virgule). Le fichier créé aura la forme d'un tableau qui comporte les colonnes suivantes: L'axe X des FID

1. Le FID partie Réelle
2. Le FID partie Imaginaire
3. Le Module du FID
4. L'axe X des FFT (ppm ou Hz)
5. La FFT partie Réelle

6. La FFT partie Imaginaire
7. La FFT partie Réelle corrigée (ou la FFT partie Réelle si le bouton « Correction » du cadre « Sauvegarde n'est pas activé)
8. Le Spectre de Puissance (Module de la FFT).

Par défaut le fichier sera sauvegardé dans /home/student/Windows.dta.

6-d-6) Procédure pour ouvrir le fichier créé avec Kaleïdagraph (dans Windows)

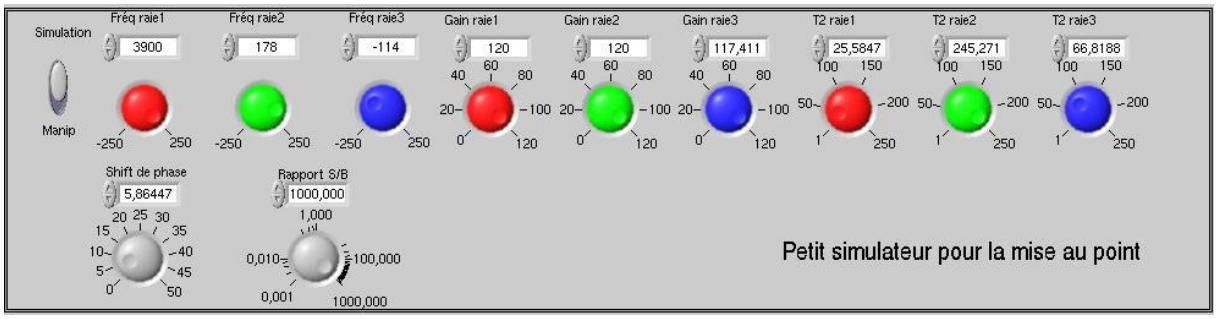
a) Démarrez Kaleïdagraph (« Démarrer », « Programmes », « KaleïdaGraph 3.5 », « Kaleïdagraph »)
b) Sélectionnez « File » puis « Open » puis l'icône du bureau dans le menu pop-up
c) Sélectionnez « all files (*.*) » à la place de « Any file »
d) Sélectionnez « Windows.dta » dans le cadre supérieur du menu pop-up
e) Cliquer sur « ouvrir » puis sur « OK »

6-d-7) Procédure pour ouvrir le fichier créé avec Excel (dans Windows) :

a) Démarrez Excel (« Démarrer », « Programmes », « Excel »)
b) Sélectionnez « Fichier » puis « Ouvrir » puis sélectionner « Bureau » à la place de « Mes documents »
c) Sélectionnez « Tous les fichiers (*.*) » à la place de « Fichiers Microsoft Excel **.xl** ; *.xls) »
d) Sélectionnez « Windows.dta » dans le cadre supérieur du menu pop-up
e) Cliquer sur « ouvrir » puis sur « FIN » dans le nouveau menu pop-up.

6-E) Le mini simulateur:

Le programme d'acquisition comporte un mini simulateur. Celui-ci n'est pas visible sur le tableau de bord. Il se trouve tout en-dessous de l'écran et est accessible en utilisant l'ascenseur latéral.
Le bouton Simulation/Manip permet d'activer ou non le simulateur.



Remarques:
Le mini-simulateur ne permet pas d'effectuer un grand nombre de choses. Il a été implémenté afin de tester le programme au cours de son développement. La gamme de fréquence disponible pour les raies est relativement étroite. Il faudra donc veiller à utiliser un DWELL long pour voir des raies distinctes.

7) Instructions de travail :

DANS TOUS LES CAS, VEUILLEZ RESPECTEZ SCRUPULEUSEMENT LES CONSIGNES SUIVANTES :

1) NE METTEZ JAMAIS LE SPECTROMETRE EN MARCHE EN L'ABSENCE D'UN RESPONSABLE.
2) LES BOUTONS « PULSE WIDTH » DES MODULES « PULSE A » à « PULSE D » (en bas à gauche) NE DOIVENT JAMAIS ETRE REGLES SUR UNE VALEUR SUPERIEURE A 10µS
3) LE REGLAGE « TRIGGER » DU MODULE « TIME BASE » (en bas à gauche) NE DOIT JAMAIS ETRE REGLE SUR UNE VALEUR INFERIEURE A 100mS.
4) AVANT DE MODIFIER LA SEQUENCE D'IMPULSIONS, POSITIONNER LES BOUTONS « PULSE WIDTH A », « PULSE WIDTH B », « PULSE WIDTH C » et « PULSE WIDTH D » (boutons de gauche) SUR 0. VERIFIEZ EGALEMENT QUE LE REGLAGE DE GAIN DE L'AMPLIFICATEUR DE PUISSANCE EST SUR LA POSITION 2.

7-a) Préréglage du spectromètre

Le nombre d'organes de commande étant relativement élevé, il est utile de pouvoir retourner à une « configuration de départ standard » en cas de doute, de mauvais fonctionnement ou de disparition du signal…
Vous trouverez ci-dessous la procédure complète de préréglage du spectromètre**. Lors de la première mise en route, il est impératif d'effectuer les réglages repris aux points 1 à 8 avant de démarrer la console (point 9).**

AVANT DE DEMARRER LA CONSOLE SXP, EFFECTUEZ LES PREREGLAGES SUIVANTS :

1) Synthétiseur de fréquence (ADRET 6315),

Vérifiez que tous les boutons poussoirs sont sortis.
Enfoncer les boutons « STAND BY » et « CW » (le gris, pas l'autre) .
Sélectionnez la fréquence de 041 000 000 Hz (41MHz) à l'aide des 9 boutons rotatifs (partie supérieure).
Régler le calibre de l'atténuateur sur la position 1V.
Ajustez les réglages « Coarse » et « Fine » de l'atténuateur pour obtenir 0,8V RMS en sortie (échelle supérieure de l'appareil de mesure).
Les autres réglages sont sans importance.

2) Base de temps et générateur d'impulsion

2-a) Module TIME BASE:
Trigger selector sur A
Calibrator sur 0
Gate pulse mixer à fond à droite
Trigger (noir) sur 1Sec, trigger (rouge) sur 1Sec.

2-b) Module PULSE A
Bouton supérieur Delay (TIME BASE) : 1µS
Roues codeuses Delay (TIME BASE) : 05
Bouton inférieur gauche (PULSE WIDTH) : 0

Bouton inférieur droit (PULSE WIDTH) : 000

2-c) Programmer
Bouton supérieur gauche Trigger Mode sur PERIOD
Bouton supérieur droit noir INTRA TRIPL. SPACING sur 1µS
Bouton supérieur droit rouge INTRA TRIPL. SPACING sur 1
Switch central T1r (SINGLE ONLY) vers le bas
Bouton inférieur gauche MODE sur SINGLE
Bouton inférieur droit noir SEQUENCE PULSE SPACING sur 200µS
Bouton inférieur droit rouge SEQUENCE PULSE SPACING sur 2

2-d) Pulse B, C, D
Inutilisées ; positionner tous les réglages de ces modules sur le minimum.

3) Gated amplifier et phases shifters,
A ce stade, le réglage des phases peut être négligé.

4) Amplificateur de puissance des trains d'impulsion radiofréquence
Placer le bouton gain sur la position 2. NE PAS MODIFIER LE REGLAGE DU BOUTON PULSE B AMPLITUDE.

5) Récepteur et détecteur synchrone
Positionnez le bouton hétérodyne sur « OFF » et le bouton bandwidth sur 1000KHz
Switch DIODE/PHASE SENSITIVE sur PHASE SENSITIVE
Bouton phase et amplitude sur le repère (proche du 0; ligne au crayon noir)
Sensitivity sur 300

6) Préamplificateur
Fixé sur le probe. Placer le bouton Frequency/MHz sur la gamme 37/49 de manière à couvrir la fréquence de travail (41MHz).
Positionner le bouton supérieur (à coté du logo Bruker) sur la ligne rouge.

7) Transient recorder DL902,
« Volts Full scale » (canal 1) réglé sur « 1 »
Couplage DC (canal 1)
Bouton « Offset » réglé sur midi (canal 1)
« Volts Full scale (canal 2) réglé sur « 1 »
Couplage DC (canal 2)
Bouton « Offset » réglé sur midi (canal 2)
Levier « Input » positionné sur « 1&2 »
Levier « Record mode » positionné sur « DEL »
Levier digital « Delay » positionné sur « 0 »
Bouton « Sample A » positionné sur 10µS
Bouton « Sample B » positionné sur 10µS
Trigger externe
Couplage trigger DC
Trigger sign « + »
Trigger mode « Single »

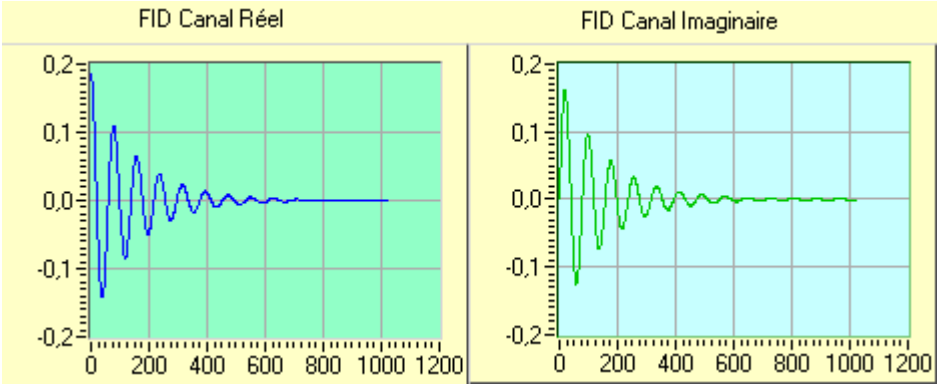
Bouton « trigger level + » positionné sur midi
Bouton « trigger level - » positionné sur midi
Levier « Memory select » positionné sur « 1&2 »
Boutons « Y1 shift » sur 3 heure, « Y2 shift » à fond et « Output start » sans importance

8) Ecran de visualisation (Oscilloscope intégré dans la console SXP)
Intensité à trois heures
Focus à midi
X magn. sur *1
X Position sur midi
Time/Cm bouton central sur CAL
Time/Cm sur 1V/Cm (external)
Triggering : HF
Triggering polarity : +
Triggering source : EXT
Ya bouton central à fond
Ya : 0,5 V/Cm
Yb : 0,5 V/Cm
Yb bouton central à régler pour voir le signal (retoucher éventuellement Y1 Shift et Y2 shift sur le DL902)

9) Démarrer le spectromètre
Presser sur le bouton Power de l'amplificateur de puissance

10) Oscilloscope PM3350
Digital memory activé (bouton blanc)
Sensibilité Verticale A et B : 0,2 V DC
TB (time base) : 2 mS/Div
Trig Source : EXT AC
Trig coupling : DC
Trig DEL : 0

11) Timer/Counter PM6665 (entrée « A » connectée à la fiche « Control » du module Time Base)
Sélectionner la fonction « Time A-B » en pressant plusieurs fois sur le bouton blanc.



Tous les boutons sortis sauf « COM via A » et « SLOPE » de droite
Les 2 potentiomètres sur 13H00

12) Faites régler le tune de l'ampli de puissance par un membre de l'équipe.

Celui-ci utilisera une charge fictive ayant une impédance de 50 Ohm. N'hésitez pas à poser des questions...

13) Si ce n'est déjà fait, démarrer l'aimant (voir procédure, point 2-c)

7-b) Obtention d'un signal RMN (échantillon : H_2O)

Le spectromètre étant préréglé (cfr. point précédent) partons à la recherche du signal RMN. Dans un second temps, nous optimiserons le signal obtenu en affinant les réglages.

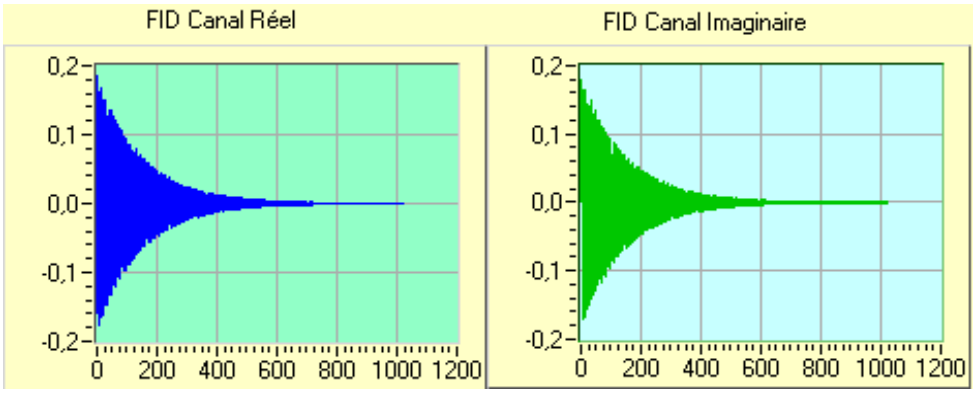
1) Préparer un échantillon d'H_20 + $CuSO_4$ (10^{-1} Molaire) et pré-régler le probe (voir point 4-d Mise en place de l'échantillon)

2) Vérifiez que le bouton « Gain » de l'étage de puissance est positionné sur « 2».

3) Régler le module PULSE A pour qu'il sorte une impulsion :
   Bouton inférieur gauche (PULSE WIDTH) : 0,5 µS
   Bouton inférieur droit (PULSE WIDTH) : 100

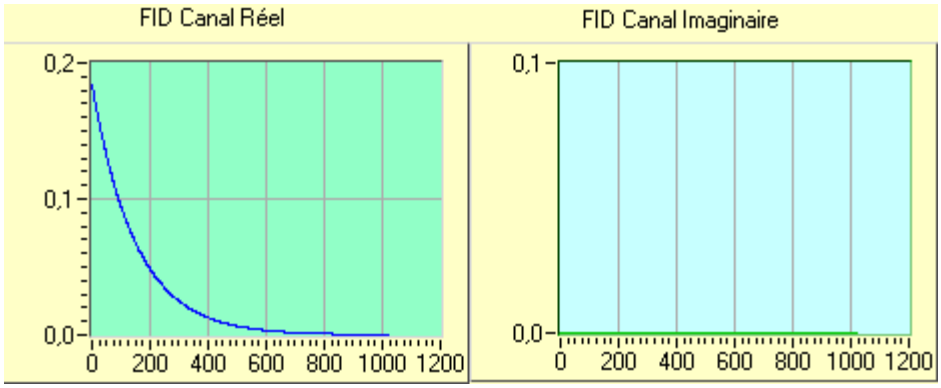
4) Ajuster très lentement l'intensité de champ magnétique B_0 en agissant sur le réglage du courant (réglage grossier 100% et réglage fin 1% du panneau de commande de l'alimentation Drusch). Pour un réglage situé aux alentours de 7,55 graduations sur le potentiomètre de réglage grossier du courant et 5,00 sur le réglage fin, vous devriez obtenir un champ correspondant à la résonance des protons. A cet instant, le signal nucléaire devient clairement visible sur l'écran de l'oscilloscope. Au plus vous vous rapprochez du réglage optimum, au moins il y a de battements sur l'écran. Lorsque vous atteignez précisément la fréquence de résonance, les battements disparaissent complètement. Si vous dépassez cette valeur, les battements réapparaissent (voir figures suivantes).

Battements importants



Le réglage s'améliore

Réglage à battement nul



Remarques :

1) Il est probable que vous obteniez des signaux bruités car les réglages ne sont pas encore optimisés.
2) Il est illusoire avec ce type d'électroaimant d'espérer maintenir une stabilité à long terme du champ magnétique
3) A battement nul, le « Phase shifter » permet de « ramener » tout le signal sur l'un des deux canaux. Vous pouvez ajuster ce réglage et vérifier son effet (module « récepteur et détecteur synchrone », bouton « Ref-Phase »).

5) Optimisation des réglages

- Placez le récepteur en mode diode (pas en mode de détection synchrone)
- Optimisez l'amplitude en réglant finement le probe (tune et match) afin de maximiser le signal.
- Optimisez l'amplitude en réglant finement l'accord du préamplificateur (bouton gradué de 1 à 10 sur sa face supérieure)

Remarques :

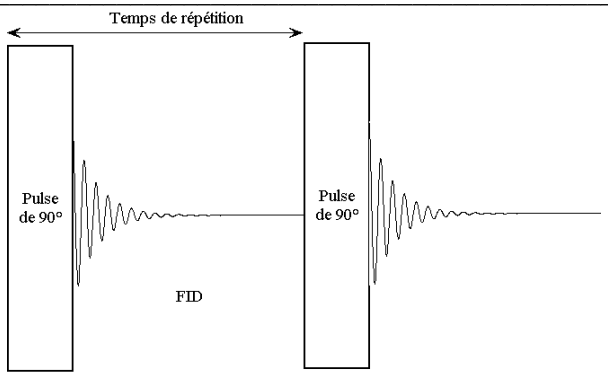
1) Si le signal sature, augmenter l'atténuation (bouton SENSITIVITY du module récepteur).

2) D'autres paramètres importants n'ont pas encore été optimisés entre autres : le temps de répétition des expériences, la longueur de l'impulsion de radiofréquence (et/ou son intensité) et l'homogénéité du champ magnétique B_0 dont nous parlerons plus loin.

6) Réglage du temps de répétition :

Rappel : LE REGLAGE « TRIGGER » DU MODULE « TIME BASE » (en bas à gauche) NE DOIT JAMAIS ETRE REGLE SUR UNE VALEUR INFERIEURE A 100mS. En effet, un temps de répétition trop court pourrait avoir des conséquences funestes sur les étages de puissance…

Le temps de répétition des expériences est défini par le module « Time base ». Actuellement, ce temps est de l'ordre de la seconde. En agissant sur le bouton « Trigger » (n'ajuster que le réglage fin ; bouton rouge) du module « Time base », vous modifiez ce temps. Observez et discutez l'effet de ce paramètre sur l'intensité du FID.



7) Réglage grossier de la longueur de l'impulsion de radiofréquence (et/ou son intensité) :

Pour obtenir un signal maximum à la sortie du détecteur synchrone, il convient d'irradier l'échantillon pendant un temps correspondant à un basculement de l'aimantation de 90° (voir cours). Pour ce faire, il faut agir soit sur la durée de l'irradiation soit sur son intensité.

Le réglage « Gain » de l'amplificateur de puissance agit sur l'intensité de l'impulsion d'irradiation radiofréquence. Vérifiez qu'il se trouve sur la position « 2 ».
Dans la configuration actuelle, le réglage « Pulse width » (0,5µS + 0µS) du module « PULSE A » agit sur la durée de l'impulsion d'irradiation radiofréquence. Réglez le gain du récepteur sur 40,0 dB puis modifiez la durée de l'impulsion d'irradiation afin de maximiser le signal (démarrez toujours de « 0 »).
Attention: Il faut veiller à passer en mode Phase Sensitive sur le Récepteur (ne pas se mettre en mode Diode).
A ce stade, vous devriez obtenir un signal correct sur l'oscilloscope. Il serait intéressant de « sortir » ce signal sur le PC afin d'effectuer une analyse plus fine (transformée de Fourier par exemple). Vous disposez pour remplir cette tâche d'un système d'acquisition.

8) Mise en œuvre du système d'acquisition :

Réglez le Transient Recorder (DL902) comme indiqué au point 7-b

Manipulations et questions :

Lancez le programme d'Acquisition (cfr. Chapitres 5 et 6), ensuite observez le signal et sa transformée de Fourier.

Agissez sur les réglages (champs, puissance, longueur d'irradiation, …) et discutez des effets que vous constatez sur la transformée de Fourier.

Lancez une acquisition (par exemple 10 passages) afin d'améliorer le rapport signal/bruit.

Quel est l'effet d'un mauvais réglage d'offset (modifiez le réglage des 2 boutons « offset » du DL902) sur le FT et quel(s) remède(s) peut-on imaginer ?

Quel est l'effet de l'apodisation et du filtrage (numérique) sur la FT ?

Pourquoi est-il nécessaire d'utiliser des impulsions d'irradiation courtes et puissantes plutôt que des impulsions longues et de puissance réduite ?

Le programme prévoit la possibilité de supprimer un éventuel résidu de signal d'irradiation en « zérotant » quelques points au début du FID. Quel est l'effet de cette procédure sur le FID et sur la FFT ? Discutez.

7-c) Relation entre champ magnétique B_0 et fréquence d'irradiation

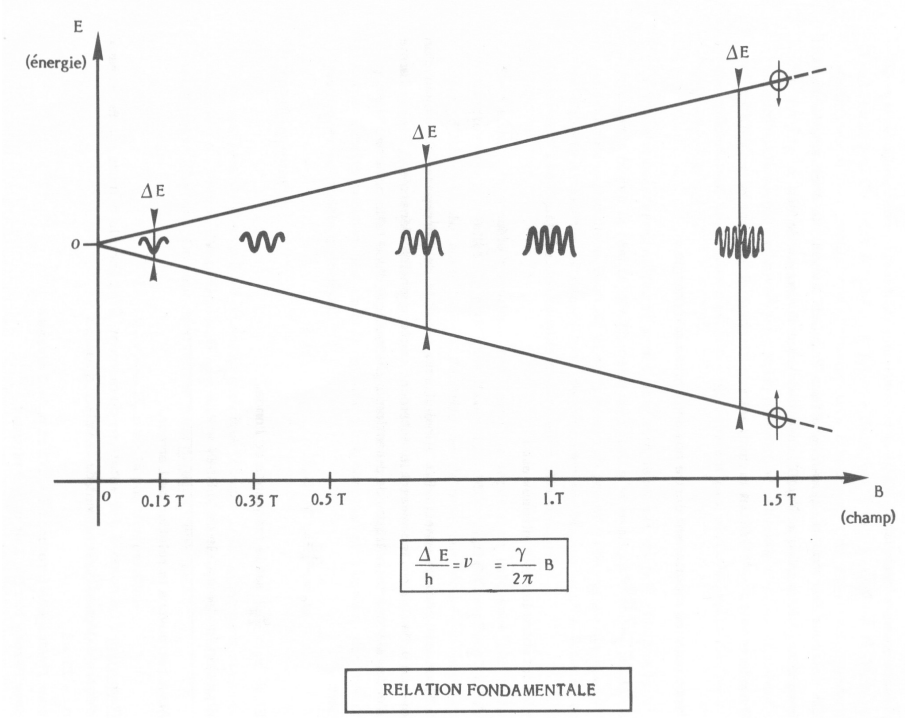
La relation fondamentale qui lie la fréquence de résonance des spins et le champ magnétique dans lequel ils sont baignés est la suivante:

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Sensibilité	Gamma
^{1}H	1/2	99,9844	1	26751,2E+04
^{2}H	1	0,0156	1,45E-06	41064,4E+03
^{12}C	0			
^{13}C	1/2	1,108	1,76E-04	67263,2E+03
^{14}N	1	99,635	1,01E-03	19323,7E+03
^{15}N	1/2	0,365	3,85E-06	27105,6E+03
^{16}O	0			
^{17}O	5/2	0,037	1,08E-05	36265,2E+03
^{23}Na	3/2	100	9,25E-02	70759,6E+03
^{19}F	1/2	100	0,83	25166,7E+04
^{31}P	1/2	100	6,63E-02	10829,0E+04

γ est une est une caractéristique propre du noyau considéré.

Ainsi, les protons ont un γ de 26751,2 10^4 S^{-1} T^{-1} (c-à-d : 42,577 MHz T^{-1}).



RELATION FONDAMENTALE

Manipulations et questions :

1) Démontrez expérimentalement la relation $\omega_0=\gamma B_0$ en modifiant légèrement la fréquence d'irradiation (une dizaine de KHz en plus ou en moins sur le synthétiseur) et en essayant de compenser le décalage de fréquence en ajustant le champ (ou inversement).

2) Observez l'effet sur le déplacement des raies dans la transformée de Fourier.

7-d) Recherche de l'impulsion dite de 90°

Au point 7-b nous avons effectué un réglage grossier de l'impulsion de 90°. Il est essentiel pour la suite des manipulations de connaître avec précision la valeur de cette impulsion. Je vous invite à la rechercher en vous basant cette fois sur l'intégrale du module du FID.

1. Passez en mode « Phase Sensitive » sur le récepteur.
2. Démarrez le programme d'acquisition.
3. Affichez le module du FID dans le graphe inférieur (prenez garde à un éventuel résidu de grande impulsion).
4. Passez en mode « intégrale » et sélectionnez un nombre de points adapté.
5. Rentrez sur un graphique l'intégrale du module du FID en fonction de la longueur de l'impulsion d'irradiation mesurée sur le compteur PM6665 (explorez la gamme de 0,5µS à 4µS par par de 0,25µS).
6. Un « fit » (ajustement) de la courbe dans XM-Grace vous fournira la longueur de l'impulsion radiofréquence avec toute la précision voulue (voir annexe 3: Mode d'emploi minimal de XM-Grace).
7. Déduire de cet ajustement la longueur de la 90° et de la 180°.

7-e) Dépendance entre l'homogénéité de champ et la longueur du FID

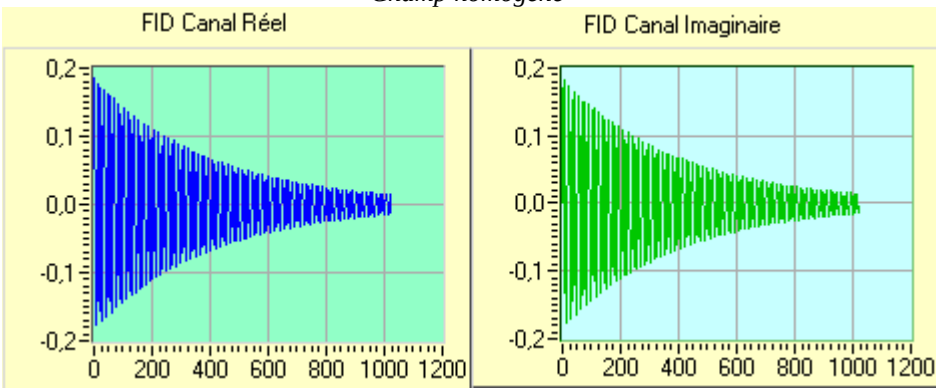
L'homogénéité du champ magnétique a une incidence sur la forme du FID. En effet, si l'échantillon n'est pas baigné dans un champ rigoureusement homogène, chaque partie élémentaire de l'échantillon précessionne à une fréquence différente ($\nu=\frac{1}{(2\pi)}\gamma H_0$). Ceci a pour conséquence d'élargir la raie dans le domaine fréquentiel et donc de diminuer la longueur du FID (domaine temporel).

Manipulations et questions :

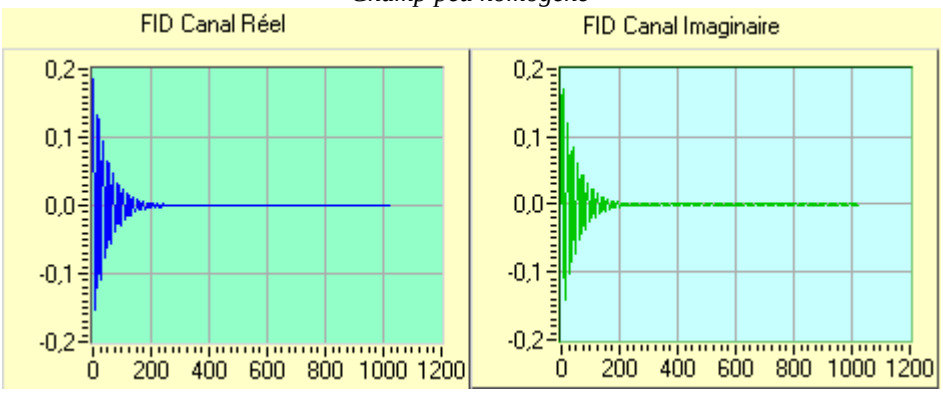
1) Insérez l'échantillon H_2O + D_2O dans le probe.

2) Agissez sur la position de l'échantillon afin de « rechercher » le champ le plus homogène possible. Utilisez le réglage de positionnement du probe à trois degrés de liberté afin d'obtenir les FID « les plus longs possibles ».

Champ homogène

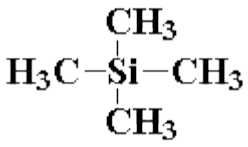


Champ peu homogène



3) Discutez des effets de l'homogénéité du champ sur l'allure des transformées de Fourier

7-f) Etalonnage du spectromètre en fréquence



tetramethylsilane

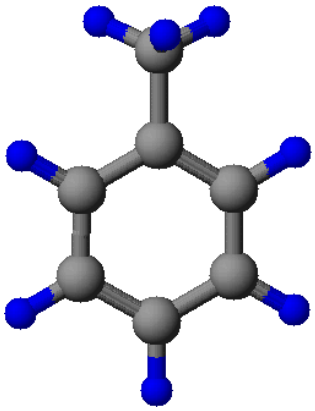
Une des informations importantes que l'on peut extraire d'un échantillon par RMN est la position de ses raies spectrales. Cette position est exprimée en PPM (ou en Hz) par rapport à une référence. Pour les protons, la raie du tetramethylsilane (ou TMS) est la référence la plus couramment employée (0 PPM).

Manipulations et questions :

1) Insérer l'échantillon de TMS dans le probe
2) Observer la raie du TMS

3) Modifier la fréquence pour placer la raie spectrale du TMS exactement sur la position 0 PPM du programme d'acquisition (correspond à un battement nul sur le FID).

7-g) Observation d'un échantillon de toluène par RMN



L'eau et le TMS ont un spectre ne comportant qu'une seule raie. D'autres échantillons ont un spectre plus élaboré. Dans le cas du toluène, le spectre contient deux raies (2,7 et 7ppm par rapport au TMS). L'échantillon de toluène sera préparé comme précédemment mais vous ajouterez dans l'éprouvette un fin capilaire étanche rempli de TMS. Le spectre obtenu devrait donc logiquement contenir 3 raies (0, 2.7 et 7 ppm).

Manipulations et questions :

1) Insérer l'échantillon dans le probe.
2) Observer le FID et le spectre de cet échantillon, déterminez les chemical shifts respectifs des raies du toluène par rapport au TMS.
3) Le spectre du toluène est composé de plusieurs raies. A votre avis pourquoi ?

Proton chemical-shift	**(ppm)**		
ethane (H_3C-CH_3)	**1.25**		
propane (H_3C-CH_2-CH_3)	**1.17**		
cyclopropane (C_3H_6)	**0.22**		
cyclopentane (C_5H_{10})	**1.40**		
cyclohexane (C_6H_{12})	**1.35**		
toluene (H_3C-C_6H_5)	**2.87**		
styrene (H_2C=CH-C_6H_5)	**5.09**		
styrene (H_2C=CH-C_6H_5)	**6.68**		
Aromatics	**ortho**	**meta**	**para**
benzene (C_6H_6)	**7.54**	**7.54**	**7.54**
toluene (H_3C-C_6H_5)	**7.16**	**7.16**	**7.16**
styrene (H_2C=CH-C_6H_5)	**7.24**	**7.24**	**7.24**
bromobenzene (Br-C_6H_5)	**7.49**	**7.14**	**7.24**
phenol (HO-C_6H_5)	**6.77**	**7.13**	**6.87**

7-h) Observation d'un échantillon de polymères par RMN

La plupart des polymères sont constitués d'un « mélange » de zones « peu mobiles » et de zones « mobiles ». La mobilité des protons est fort différente dans ces deux phases respectives. Au sens de la RMN, le taux de cristallinité est défini comme étant la proportion relative de ces deux phases au sein du polymère considéré.
Les signaux FIDs issus du type de polymère étudié (polypropylène) sont comparativement plus courts que ceux des liquides. Ainsi, il convient d'utiliser un dwell (temps s'écoulant entre l'acquisition de deux points successifs) très court et de démarrer l'acquisition du FID le plus tôt possible après l'impulsion d'irradiation. Or, nous devons prendre en compte le temps de recouvrement du récepteur. En effet, il faut laisser un temps mort entre la fin de l'impulsion d'irradiation (centaines de volt) et le début de l'acquisition du signal FID car l'électronique du récepteur (sensibilité +/- 1 µV) est inévitablement perturbée pendant la grande impulsion et demeure dans cet état un certain temps par la suite. Le remède consiste à décaler l'acquisition par rapport à la fin de l'irradiation de quelques µS.
Pour ce faire, modifier les réglages comme suit :

1) Module TIME BASE :
Trigger selector sur B
Calibrator sur 0
Gate pulse mixer à fond à droite
Trigger (noir) sur 1Sec, trigger (rouge) sur 1 Sec pour les réglages et 4 Sec lors de l'acquisition

2) Module PULSE A
Régler la 90°

3) Module PULSE B (génèrera le délai avant le début de l'acquisition)
START STOP RESET sur STOP
Bouton supérieur droit TIME BASE : 1µS ; **(a)**
Levier Time base sur *1 *2 *4 sur 1 ; **(b)**
Mettre le display sur 01µS (boutons poussoir rouge = temps mort D3) ; **(c)**
Bouton inférieur gauche (PULSE WIDTH) : 0µS (pas d'impulsion B, juste un temps mort)
Bouton inférieur droit (PULSE WIDTH) : 300 (sans importance)
Bouton Preset sur 1 (sans importance)
*Remarque : Dans ces conditions, le temps mort entre la fin de l'impulsion d'irradiation et le début de l'acquisition sera égal à **(a) * (b) * (c)** c'est à dire 1 µS.*

4) Programmer
Bouton supérieur gauche Trigger Mode sur PERIOD
Bouton supérieur droit noir INTRA TRIPL. SPACING sur 1µS
Bouton supérieur droit rouge INTRA TRIPL. SPACING sur 1
Switch central T1r (SINGLE ONLY) vers le bas
Bouton inférieur gauche MODE sur SINGLE
Bouton inférieur droit noir SEQUENCE PULSE SPACING sur 20mS
Bouton inférieur droit rouge SEQUENCE PULSE SPACING sur 1

5) Récepteur
Filtre analogique (bandwidth) réglé sur 1MHz

6) Système d'acquisition (DL902)

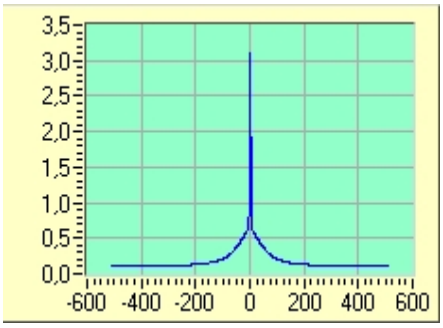
Sample A et Sample B sur 1µS (= Dwell time)

7) Modules PULSES C et D :

Inutilisées ; positionner tous les réglages de ces modules sur le minimum.

Manipulations et questions :

1) Retirer l'échantillon du probe et lancer la manipulation à vide (Blanco). La raie large que vous observez est due aux imperfections de la machine (temps de recouvrement du récepteur). Augmentez progressivement la valeur du temps mort afin de l'éliminer (le réglage optimum du temps mort devrait se situer aux alentours de 15µS). Agissez sur les boutons poussoir rouges du module Pulse B (switch Reset pour remise à zéro).
2) Insérer l'échantillon de polypropylène et tuner
3) Observer le FID et le spectre de cet échantillon, déterminez le(s) chemical shift(s) par rapport au TMS.
4) Le spectre de ce polymère est composé d'une raie fine et d'une raie large. A quelle phase attribuez-vous chacune de ces raies ?



5) Il existe une méthode pour extraire le taux de cristallinité : Il suffit en effet d'observer le FID lorsque la fréquence de battement est nulle. Au début, le FID est de type Gaussien (correspond à la partie cristalline) ensuite, il devient du type Exponentiel (correspond à la partie amorphe). Un FIT dans XM-Grace permet d'estimer le rapport des deux. Il faut cependant veiller à pondérer les données par $1/y^2$. En pratique, il conviendra d'accumuler le signal (32 acquisitions) avec un temps de répétition de 2Sec (= 5*T1). Sauvez le signal obtenu en mode Linux (XM-Grace). Le module du FID est disponible dans la colonne N°4 du fichier ainsi créé.

$$M(t) = \{M_1 \exp(\frac{-t}{\tau_a})\} + \{M_3 \exp(\frac{-t}{\tau_b})^2\}$$

Remarque :

Nous avons vu que le temps mort pendant lequel il est impossible d'observer le signal RMN dure +/- 20µS. La composante courte du FID (= raie large du spectre ou gaussienne) est fort affectée par la suppression de ces points alors que la composante longue (raie fine ou exponentielle) ne l'est pas. Le taux de cristallinité obtenu dans ces conditions est, par conséquence, incorrect. Il existe une technique permettant d'acquérir l'ensemble du signal FID, sans être gêné par le temps mort. Cette technique, abondamment utilisée en RMN des solides, permettra d'obtenir des résultats rigoureux (voir ci-dessous: Technique de l'écho de spin dans les solides)

7-i) Technique de l'écho de spin dans les solides

Réglage du spectromètre :

Comme la méthode de l'écho de spin dans les liquides, l'écho de spin solide fait appel à deux impulsions successives séparées par un temps τ variable. En écho solide, ces deux impulsions ont la même longueur ; ce sont des 90°. La phase de la première impulsion étant +X, celle de la seconde impulsion +Y (voir plus bas). Pour obtenir un signal « intense », la seconde impulsion de 90° doit être émise dans le FID issu de la première.

Cette séquence particulière nécessite une programmation particulière du spectromètre ;

1) Module TIME BASE :
Trigger selector sur A
Calibrator sur 0
Gate pulse mixer à fond à gauche (changement de phase pour chaque pulse, en fonction de la position des réglages Ref Phase, Phase I, Phase II et Phase III)
Trigger (noir) sur 1Sec, trigger (rouge) sur 1Sec pour les réglages et 2Sec pour les mesures.

2) Module PULSE A
Régler DELAY (TIME BASE) sur 25µS
Régler une 90° +X (voir plus bas)

3) Module PULSE B
Régler une 90° +Y (voir plus bas)

4) Programmer
Bouton supérieur gauche Trigger Mode sur PERIOD
Bouton supérieur droit noir INTRA TRIPL. SPACING sur 1µS
Bouton supérieur droit rouge INTRA TRIPL. SPACING sur 1
Switch central T1r (SINGLE ONLY) vers le bas
Bouton inférieur gauche MODE sur SINGLE
Bouton inférieur droit noir SEQUENCE PULSE SPACING sur 2µS
Bouton inférieur droit rouge SEQUENCE PULSE SPACING sur 1

5) Modules PULSES C et D :
Voir plus bas.

6) Gated amplifier et phases shifters,
Voir plus bas.

7) Récepteur et détecteur synchrone
Positionnez le bouton hétérodyne sur 0 (OFF) et le bouton bandwidth sur 1MHz
Switch DIODE/PHASE SENSITIVE sur PHASE SENSITIVE
Bouton phase et amplitude sur le repère (proche du 0)
Sensitivity à régler pour obtenir un signal correct

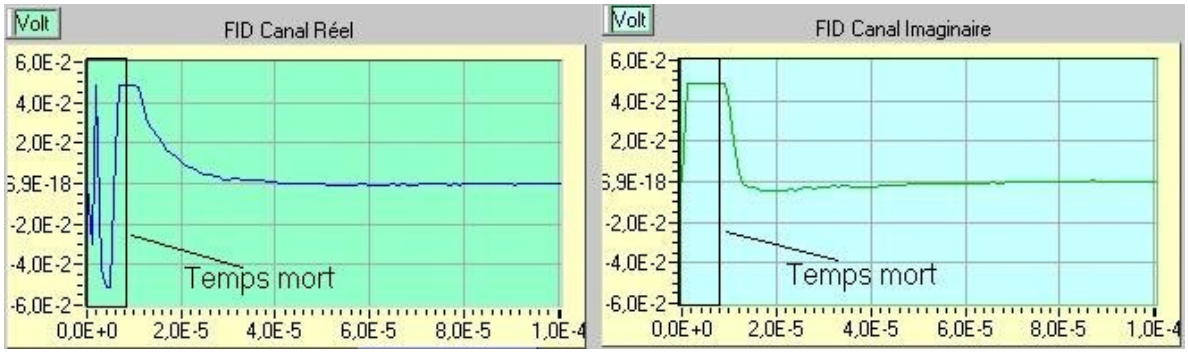
7) DL902

« Sample A » et « Sample B » réglés sur 1µS

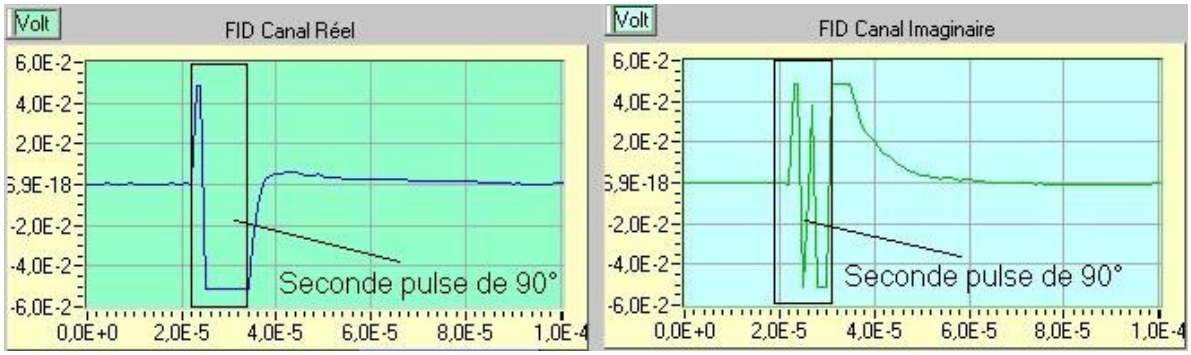
Manipulations et questions :

Insérez l'échantillon de polymère (polypropylène)

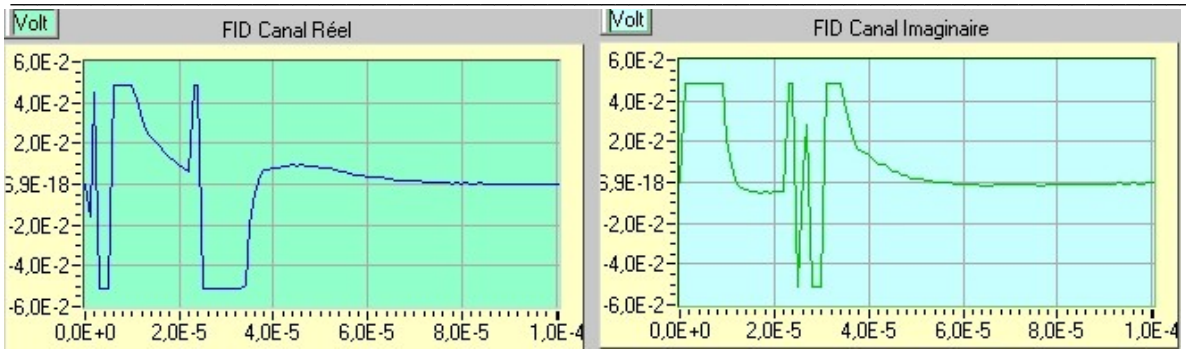
1) Réglage de la première impulsion
   - Positionnez Trigger selector sur A (triggering sur la pulse A)
   - Ajuster la longueur de la première impulsion (module PULSE A) pour obtenir une 90°, noter sa valeur
   - Régler la valeur du champ (ou de la fréquence) pour obtenir un battement nul sur le FID
   - Ajuster Ref-Phase pour annuler le signal de réponse de cette première impulsion sur le canal imaginaire et maximiser celui-ci sur le canal réel (dans l'exemple ci-dessous le signal du canal réel sature et il reste du signal sur le canal imaginaire)



2) Réglage de la seconde impulsion
   - Positionner le réglage de la longueur de la première impulsion (module PULSE A) sur 0
   - Régler la longueur de la seconde impulsion (PULSE B) sur la valeur de longueur d'impulsion que vous avez noté au point 1.
   - Positionnez Trigger selector sur B (triggering sur la pulse B)
   - Ajuster Phase I pour annuler le signal de réponse de cette seconde impulsion sur le canal réel et maximiser celui-ci sur le canal imaginaire (dans l'exemple ci-dessous le signal du canal imaginaire sature et il reste du signal sur le canal réel)



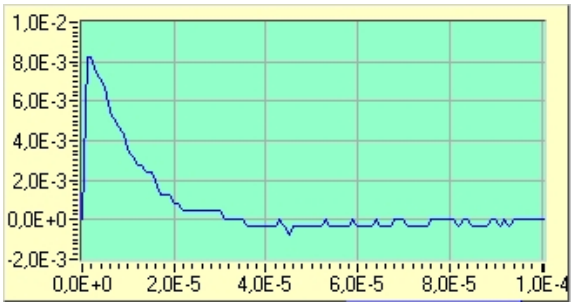
3) Repositionnez le réglage de la longueur de la première impulsion sur 90°.



4) Mesurez le taux de cristallinité du polymère (au sens de la RMN) en observant la forme de l'écho. Utiliser la même procédure de fit avec XM-Grace que celle décrite plus haut.

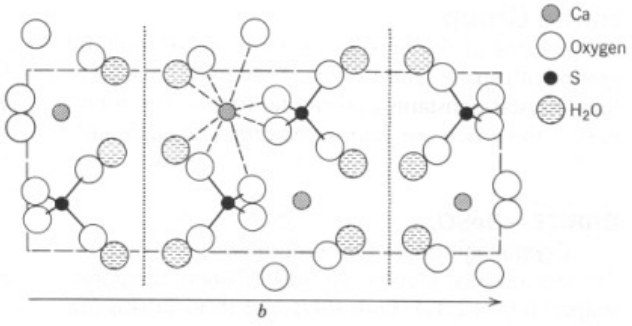
Remarques :

- Réglez pulse C delay sur 10µS et le bouton rouge sur 2 (=20µS). Démarrez l'acquisition sur le milieu de l'écho en utilisant le module PULSE C ; dans ce cas, il faut mettre le Trigger selector du module Time Base sur C et régler Delay C égal à la distance entre les deux impulsions de 90° (Time base du pulse B). Il faudra supprimer les premiers points du FID dans XM-Grace afin que le signal commence par un maximum (centre de l'écho).



- La méthode de l'écho solide est plus précise que la méthode à une seule impulsion. En effet, le signal FID du polymère est constitué d'une Gaussienne et d'une Exponentielle superposées. La Gaussienne a une durée fort courte par rapport à l'Exponentielle et est, par conséquent, davantage affectée par les points supprimés en raison du temps mort (+/- 20µS). Il est dès lors difficile d'effectuer un bon FIT avec le FID issu d'une manipulation à une seule impulsion. La technique de l'écho solide élimine aisément ce problème car le signal, au moment ou il est acquis, n'est pas perturbé par un restant de grande impulsion.

7-j) Observation d'un échantillon de gypse par RMN



Comme pour la manipulation précédente, les signaux FIDs issus d'un échantillon de Gypse sont comparativement plus courts que ceux des liquides. Aussi, il convient, pour étudier cet échantillon, d'utiliser la technique de l'écho solide.

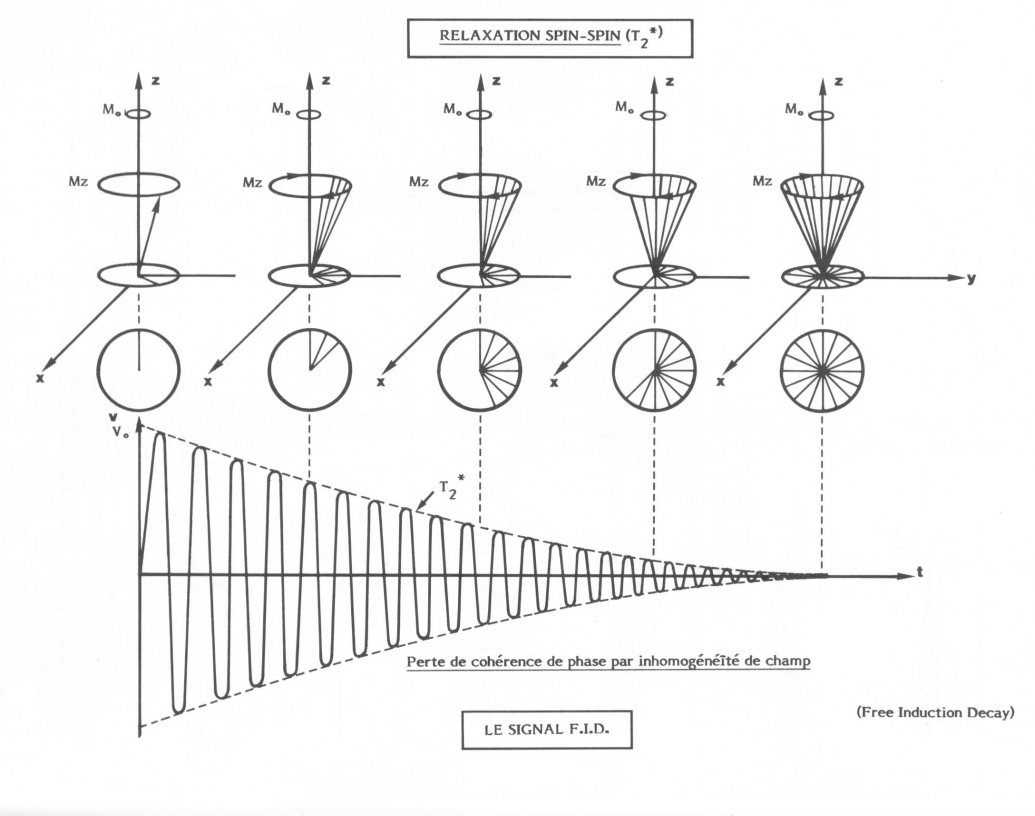
Refaites la manipulation précédente (Echo Solide) sur un échantillon de Gypse en poudre.
Utilisez des réglages identiques pour le spectromètre. Apodisez le signal obtenu avec le programme d'acquisition de manière à améliorer le rapport signal/bruit.
Le signal du Gypse comporte deux raies. Mesurez la distance en fréquence entre ces deux raies (voir livre de Andrew).
Attention: Il convient de faire un écho avec 15µS entre les deux pulses (boutons poussoir rouges du module Pulse B) et utiliser un τ de 20µS. Il est souhaitable d'apodiser légèrement le FID pour augmenter le rapport signal/bruit.

A l'aide des notes de cours, essayez de déterminer la distance proton-proton.

Refaites cette même manipulation avec cette fois un échantillon de Gypse cristallin. Tourner l'éprouvette sur elle-même afin de mettre en évidence un effet éventuel de l'angle du cristal par rapport au champ H_0 sur la forme et la position des raies.

7-k) Mesure du T2 proton de l'eau par la méthode de l'écho de spin

T1 est le temps de relaxation spin-réseau (remontée des spins qui se réorientent suivant H_0). T2 est le temps de relaxation spin-spin (les spins se déphasent dans le plan X-Y).



Réglage du spectromètre :

La méthode de l'écho de spin fait appel à deux impulsions d'irradiation (respectivement 90° et 180°) séparées par un temps τ variable. L'observation de l'écho a lieu un temps τ après la seconde impulsion (les deux temps τ étant égaux).
Après la seconde impulsion (180°), il convient d'attendre au minimum de 3 fois T1 avant d'entamer la manipulation suivante. En pratique, pour cet échantillon, utilisez TRIGGER = (τ + 10Sec).

Cette séquence particulière nécessite une programmation assez différente du spectromètre ;

1) Module TIME BASE :
Trigger selector sur A
Calibrator sur 0
Gate pulse mixer à fond à gauche
Trigger (noir) sur 1Sec, trigger (rouge) sur 1Sec pour les réglages (τ + 10Sec pour les mesures).

2) Module PULSE A
Régler une 90°

3) Module PULSE B

Régler une 180°

Time base sur 10mS, bouton rouge sur 1. Voir l'écho sur l'oscilloscope après 20mS.

4) Programmer

Bouton supérieur gauche Trigger Mode sur PERIOD
Bouton supérieur droit noir INTRA TRIPL. SPACING sur 1µS
Bouton supérieur droit rouge INTRA TRIPL. SPACING sur 1
Switch central T1r (SINGLE ONLY) vers le bas
Bouton inférieur gauche MODE sur SINGLE
Bouton inférieur droit noir SEQUENCE PULSE SPACING sur 2µS
Bouton inférieur droit rouge SEQUENCE PULSE SPACING sur 1

5) Modules PULSES C et D :

Inutilisées ; positionner tous les réglages de ces modules sur le minimum.

6) Gated amplifier et phases shifters,

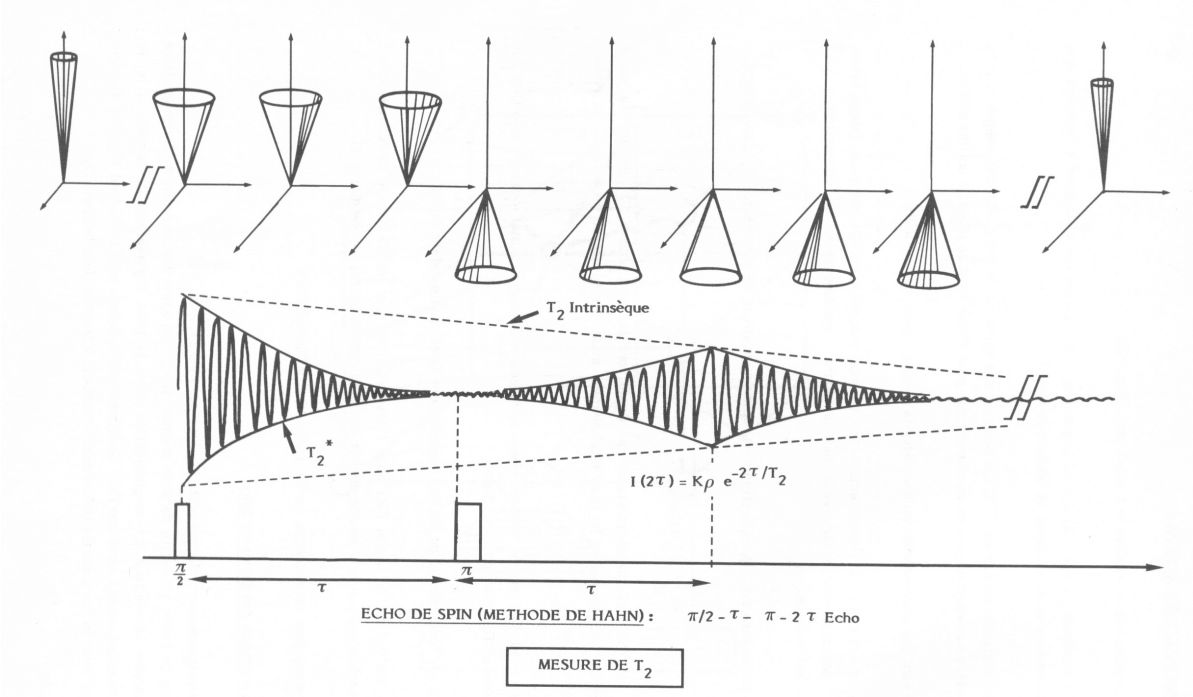
A ce stade, le réglage des phases peut être négligé.

7) Récepteur et détecteur synchrone

Positionnez le bouton hétérodyne sur 0 (OFF) et le bouton bandwidth sur 1000KHz
Switch DIODE/PHASE SENSITIVE sur PHASE SENSITIVE
Bouton phase et amplitude sur le repère (proche du 0)
Sensitivity à régler pour obtenir un signal correct

8) DL902

« Sample A » et « Sample B » réglés sur 50µS



Manipulations et questions :

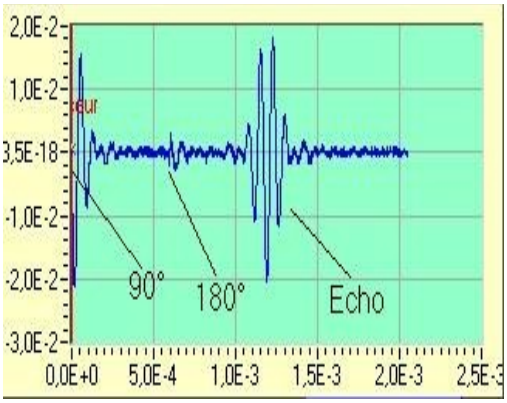
1) Insérez une éprouvette contenant +/- 1cm d'H_2O distillée dans le probe.
2) L'évolution de l'amplitude de l'écho en fonction de la valeur du temps τ permet de tracer une courbe. Tracez cette courbe, fitez la et extrayez-en la valeur de T2

$$M(t) = M_0 \exp(\frac{-\tau}{T_2})$$

Passez en mode diode, oscillo en couplage DC, utilisez les curseurs de l'oscilloscope pour effectuer les mesures d'intensité des échos en fonction du temps (filtrage sur le récepteur: 100KHz). Utiliser la touche « trigger single reset ».

Remarques générales :

1. *Il est indispensable de s'assurer en permanence que le préamplificateur de réception ne sature pas…*
2. *Il faut régler la fréquence du synthétiseur ADRET pour que celle-ci soit la plus proche possible de la fréquence de Larmor (le moins de battements possible). Voir graphique ci-dessous.*



Pour faciliter l'expérience, placez-vous dans une zone non homogène du champ (FID court). La formule d'ajustement décrite ci-dessus donne-t-elle un bon résultat? Dans le cas contraire, essayez la formule d'ajustement suivante:

$$M(t) = M_0 \exp^{-(at^3)} \; avec\, a = \frac{1}{12}\gamma^2 G^2 D$$

Discutez de vos résultats avec le responsable du laboratoire. Choisir deux zones d'homogénéité différentes pour voir l'effet sur le signal.

7-l) Mesure du T2 proton de l'eau par la méthode de Carr-Purcell

Réglage du spectromètre :

1) Module TIME BASE :
Trigger selector sur A
Calibrator sur 0
Gate pulse mixer à fond à gauche
Trigger (noir) sur 1Sec, trigger (rouge) sur 5Sec (=5*1sec) pour les réglages préliminaires,
Trigger (noir) sur 1Sec, trigger (rouge) sur 10Sec (=2*10sec) les pour les mesures.

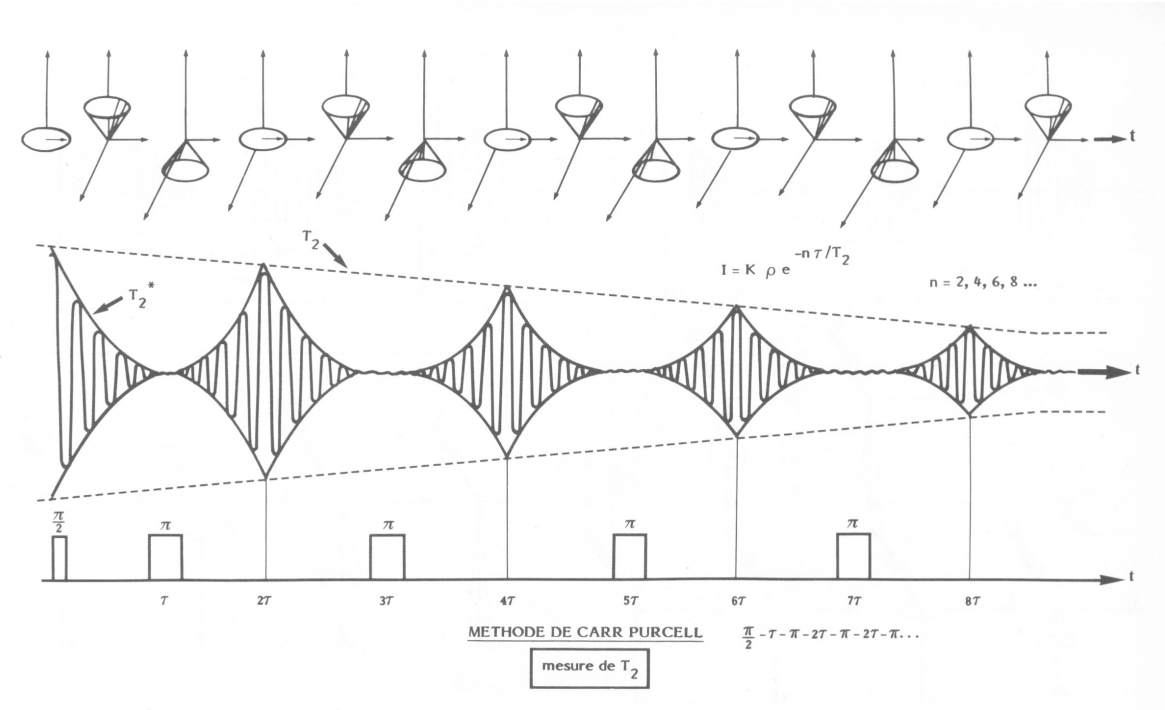
2) Module PULSE A
Bouton supérieur Delay (TIME BASE) : 1µS
Roues codeuses Delay (TIME BASE) : 0
PULSE WIDTH : régler une 90°

3) Module PULSE B
Preset sur 1
Bouton supérieur droit TIME BASE : 1mS
START STOP RESET sur STOP
Levier Timebase sur *1 *2 *4 sur 1
PULSE WIDTH : régler une 180°

4) Programmer
Bouton supérieur gauche Trigger Mode sur PERIOD
Bouton supérieur droit noir INTRA TRIPL. SPACING sur 1µS
Bouton supérieur droit rouge INTRA TRIPL. SPACING sur 1
Switch central T1r (SINGLE ONLY) vers le bas
Bouton inférieur droit noir SEQUENCE PULSE SPACING sur 20mS (5*20=100mSec)
Bouton inférieur droit rouge SEQUENCE PULSE SPACING sur 1
Bouton inférieur gauche MODE sur CP (passage en mode Carr-Purcell)

5) Modules PULSES C et D :
Inutilisées; positionner tous les réglages de ces modules sur le minimum.

La méthode de Carr-Purcell (méthode des échos multiples) consiste à provoquer des échos de spin répétitifs. Elle permet de se débarrasser des inconvénients engendrés par les inhomogénéités dus à la diffusion de spin.



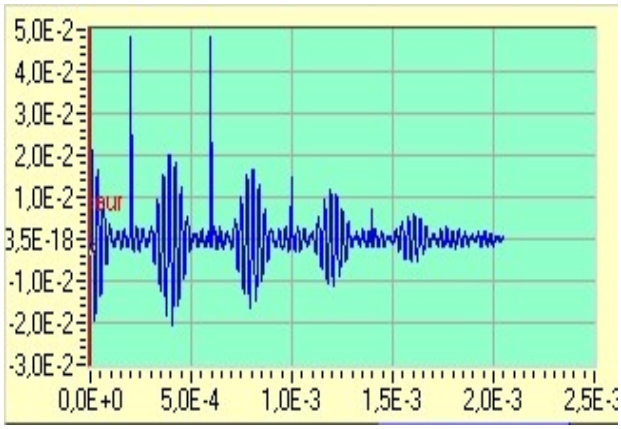
Cette technique sollicite énormément les étages de puissance du spectromètre. Il s'agit donc de respecter les consignes suivantes :

1) **Le nombre d'impulsions de 180° générées par le spectromètre = Trigger/(5 * écart entre les 180°)**. Ainsi, si le Trigger = 1 Sec et l'écart entre les 180° = 10 mSec, on génèrera une vingtaine d'impulsions de 180° et par conséquence autant d'échos. Evitez de dépasser le nombre d'une cinquantaine d'impulsions de 180°.
2) utiliser un long temps de répétition (Trigger 10 sec au minimum).
3) Pour τ utiliser un temps raisonnable (temps au moins égal à la longueur du premier écho)
4) Demander au responsable de vérifier les paramètres d'acquisition avant de démarrer la séquence

Manipulations et questions :

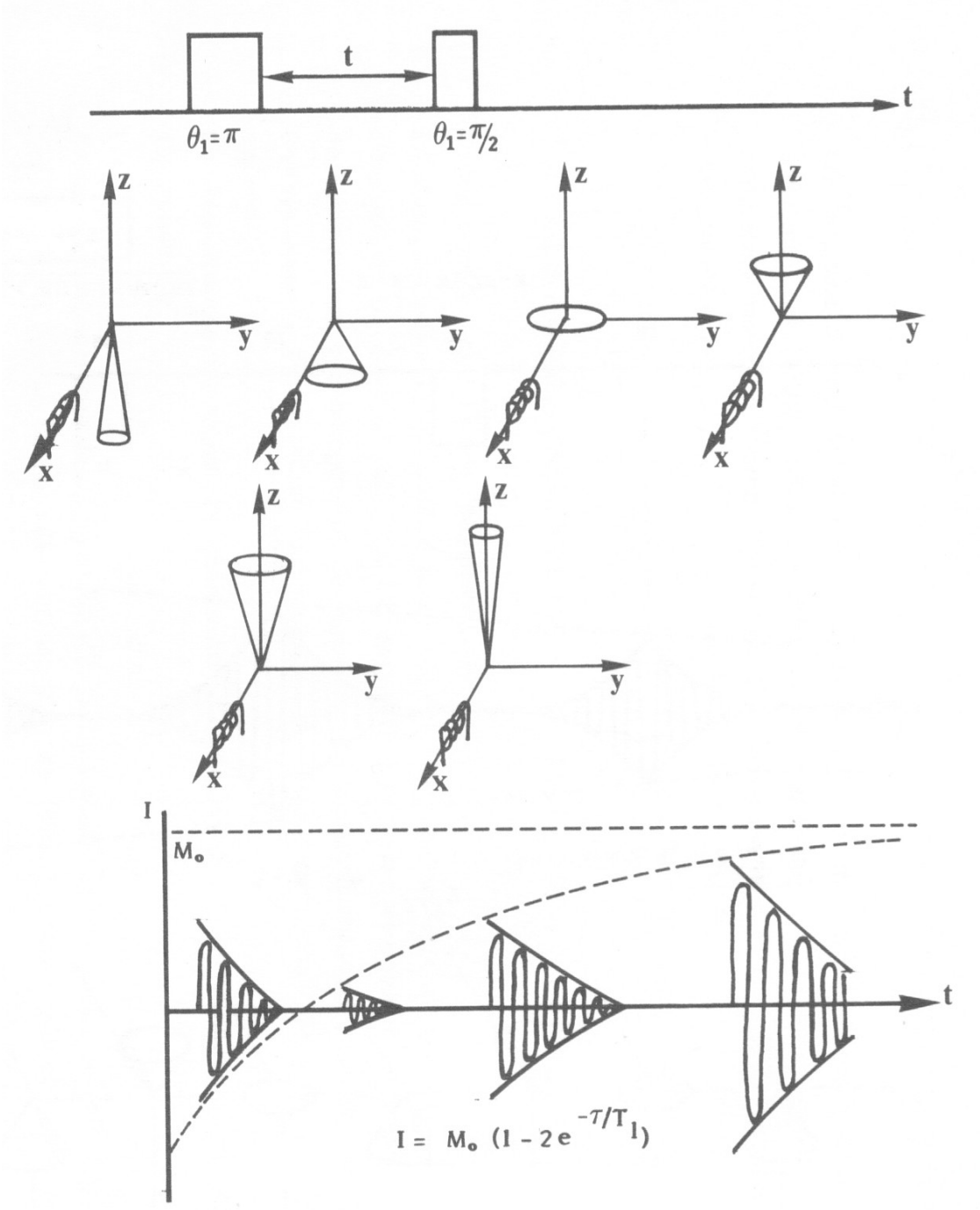
1) Insérer un échantillon d'eau (éprouvette contenant +/- 1cm d'eau dans le fond) dans le probe et tuner.
2) A votre avis, pourquoi peut-on mettre cette fois autant d'eau dans l'éprouvette ?
3) Observer le FID et en déduire T2 en mesurant l'amplitude des échos sur l'oscilloscope:
   Placer l'oscilloscope en « Trigger mode single » et presser « Reset » pour l'armer.
   Positionner le récepteur en mode diode
   Module Programmer: Sequence pulse spacing sur 20mS, bouton rouge sur 4
   Module Time base: Trigger sur 10Sec, bouton rouge sur 2
   Mesure T2.
4) Modifier l'homogénéité du champ et observer l'effet éventuel sur T2.

Pour mesurer T2, vous pouvez aussi créer un gradient de champ à l'aide des deux bobines plates situées en face de la bobine RMN (à l'extérieur du probe). Il suffit de faire circuler un courant électrique continu (+/- 2A) en opposition de phase à l'intérieur de celles-ci pour générer un gradient (demandez de l'aide au responsable). Essayez d'estimer la valeur du gradient en plaçant deux fins capillaires remplis d'eau dans l'éprouvette. La raie devrait se dédoubler lorsque les capillaires sont dans l'axe du champ. Le gradient G est proportionnel à ΔZ. Après avoir obtenu G, essayez de calculer la constante de diffusion.


5,0E-2
4,0E-2
3,0E-2
2,0E-2
1,0E-2
3,5E-18
-1,0E-2
-2,0E-2
-3,0E-2
0,0E+0
5,0E-4
1,0E-3
1,5E-3
2,0E-3

7-m) Calcul du T1 proton d'un polymère par la méthode d'inversion-récupération

Le temps de relaxation spin-réseau T1 est un paramètre physique essentiel. Sa dépendance en température et en champ permet d'étudier la dynamique du réseau.



L'objectif de cette manipulation est de mesurer le T1 d'un échantillon d'eau distillée par la méthode d'inversion-récupération. Cette méthode consiste à utiliser le train d'impulsion radiofréquence suivant : 180°-τ-90° (suivi d'un temps égal à au moins 3 fois T1 avant d'entamer la manipulation suivante); pour cet échantillon,

utilisez une dizaine de secondes. Il s'agira d'observer le signal nucléaire après la seconde impulsion (celle de 90°) et de porter sur un graphe son amplitude en fonction de τ (pour τ variant entre 100mS et 20Sec). Vous obtiendrez une courbe de forme exponentielle croissante dont vous extrairez le temps caractéristique (T1).

Programmation du train d'impulsion radiofréquence à deux impulsions :

1) Module TIME BASE :
Trigger selector sur B; acquisition du signal après la seconde impulsion
Calibrator sur 0
Gate pulse mixer à fond à droite
Régler Trigger de telle sorte que la valeur soit > (t + 10Sec). C-à-d 5*T1

2) Module PULSE A
PULSE WIDTH : Régler une 180°

3) Module PULSE B
Programmer la valeur du délai variable (TIME BASE) suivi de la 90° de récupération (PULSE WIDTH)

4) Programmer
Bouton supérieur gauche Trigger Mode sur PERIOD
Bouton supérieur droit noir INTRA TRIPL. SPACING sur 1µS
Bouton supérieur droit rouge INTRA TRIPL. SPACING sur 1
Switch central T1r (SINGLE ONLY) vers le bas
Bouton inférieur gauche MODE sur SINGLE
Bouton inférieur droit noir SEQUENCE PULSE SPACING sur 2mS
Bouton inférieur droit rouge SEQUENCE PULSE SPACING sur 1

4) Modules PULSES C et D :
Inutilisées ; positionner tous les réglages de ces modules sur le minimum.

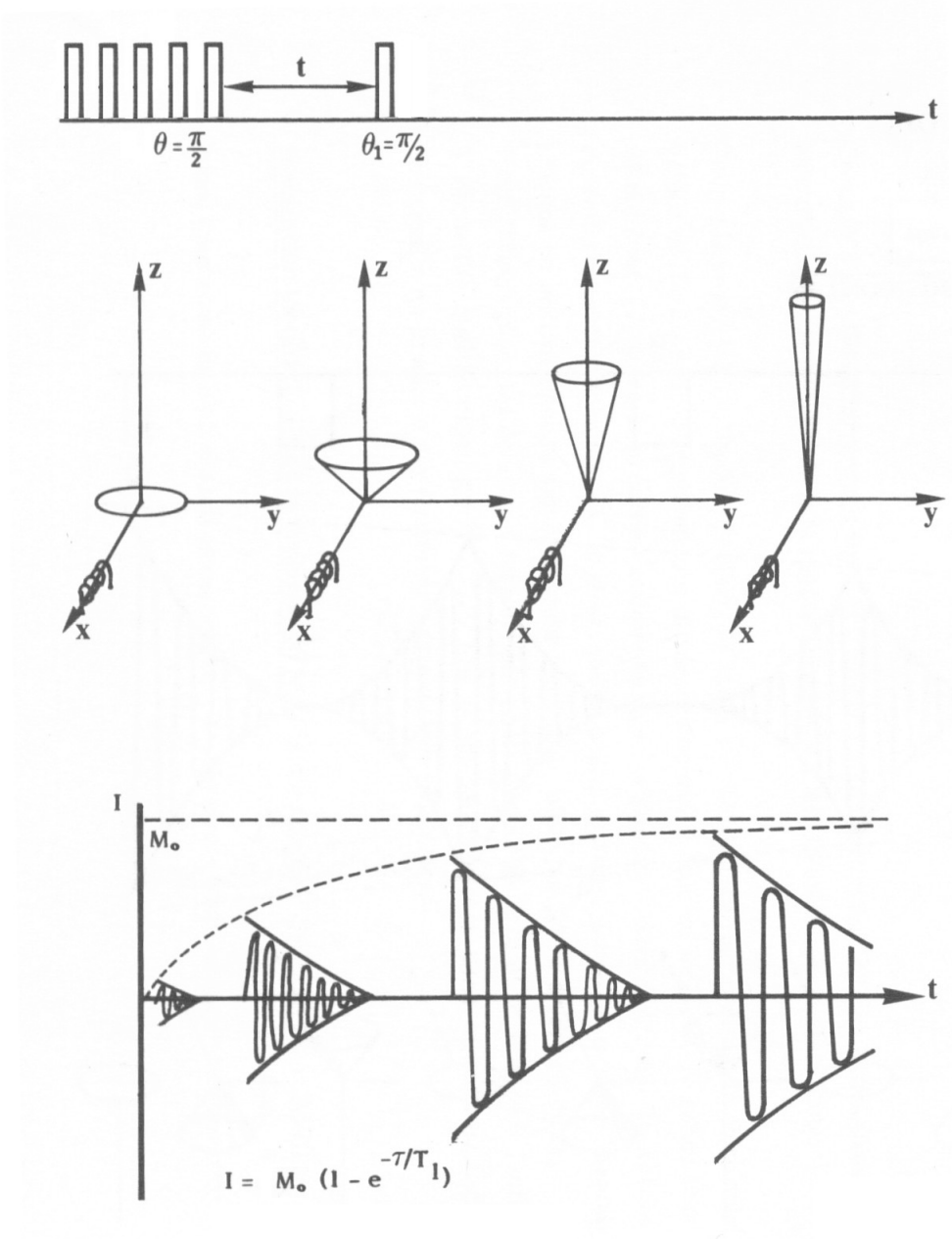
5) Gated amplifier et phases shifters,
A ce stade, le réglage des phases peut être négligé.

Manipulations et questions :

1) Insérer l'échantillon de polymère dans le probe et tuner.
2) Relever l'intensité de la FT en fonction de τ (si nécessaire, effectuer une acquisition pour chaque point afin d'améliorer le rapport signal/bruit) pour τ variant de 1mS à 10Sec.
3) Calculer T1 à l'aide d'un FIT dans XM-Grace.

7-n) Calcul du T1 proton d'un polymère par la méthode de saturation-récupération

Mesurez le T1 d'un échantillon de polymère (polypropylène) par la méthode de saturation-récupération. Cette méthode consiste à utiliser le train d'impulsion radiofréquence suivant : « train de 5 (ou plus) impulsions de saturation de 90° » - τ - 90°. Il s'agira d'observer le signal nucléaire après la dernière impulsion (impulsion de lecture qui suit le temps t) et de porter sur un graphe son amplitude en fonction de t (pour t variant entre 100mS et 20Sec).
Vous obtiendrez une courbe de forme exponentielle croissante dont vous extrairez le temps caractéristique (T1).



Remarques :

Le temps entre deux impulsions de saturation (train de saturation) doit être approximativement égal à deux fois la longueur du FID (prenons 400µS comme valeur de départ). L'avantage de cette méthode est qu'il ne faut pas attendre 5 T1 entre chaque acquisition (pourquoi ?).

Cette méthode ne fonctionne pas avec les liquides car le T2 est trop long.

Programmation du train d'impulsion radiofréquence « Saturation-Récupération » :

1) Module TIME BASE :

Trigger selector sur C

Calibrator sur 0

Gate pulse mixer à fond à droite

Trigger supérieur à la durée de la séquence d'impulsion.

2) Module PULSE A :

Bouton supérieur Delay (TIME BASE) : 100µS (**)

Roues codeuses Delay (TIME BASE) : 20 (**)

PULSE WIDTH : régler une 90°

3) Module PULSE B :

Programmer la valeur du délai variable (TIME BASE) suivi de la 90° de récupération (PULSE WIDTH)

Time base 10mSec (valeur bouton rouge=1)

4) Module PULSE C :

PULSE WIDTH : 0

Programmer la valeur du temps mort (+/- 20µS) : voir manipulation sur le gypse.

5) Programmer :

Bouton supérieur gauche Trigger Mode sur PERIOD

Bouton supérieur droit noir INTRA TRIPL. SPACING sur 1µS

Bouton supérieur droit rouge INTRA TRIPL. SPACING sur 1

Switch central T1r (SINGLE ONLY) vers le bas

Bouton inférieur gauche MODE sur SAT

Bouton SEQUENCE PULSE SPACING réglé sur 400µS (*)

Remarque :

Le nombre d'impulsions dans le train de saturation sera égal au Delay (TIME BASE) (**) divisé par le SEQ PULSE SPACING (*)

6) Module PULSES D :

Inutilisée; positionner tous les réglages de ce module sur le minimum.

7) Gated amplifier et phases shifters

A ce stade, le réglage des phases peut être négligé.

Manipulations et questions :

1) Insérer l'échantillon de polypropylène dans le probe et tuner.
2) Relever l'intensité de la FT en fonction de τ (si nécessaire, effectuer une acquisition pour chaque point afin d'améliorer le rapport signal/bruit).
3) Calculer T1
4) A votre avis, combien de temps faut-il attendre entre deux manipulations ? Motivez votre réponse.

7-o) Observation des signaux fluor d'un échantillon liquide (Fréon) par RMN

En RMN, il est envisageable d'observer n'importe quel noyau ayant un spin non nul. Cependant, le γ de ces noyaux étant différent, il faudra modifier soit l'intensité du champs B_0 soit la fréquence d'irradiation.

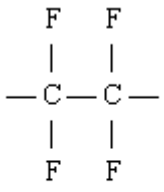
En ce qui concerne l'équipement dont vous disposez, deux limitations techniques surgissent :
1) Etant donné son design interne, il n'est pas possible de tuner le probe sur une très large gamme de fréquence.
2) Il est possible de diminuer le champs en agissant sur le réglage du courant de l'alimentation Drusch mais il n'est pas possible de l'augmenter substantiellement (il reste cependant une certaine marge).

Le γ du fluor ($\gamma_F =$ 25166,7 10^4 S^{-1} T^{-1}) est très proche de celui des protons ($\gamma_P =$ 26751,2 10^4 S^{-1} T^{-1}). En restant à 41MHz, il est possible d'atteindre les fluors en jouant sur le champ B_0.
Utilisez comme paramètres de départ ceux des manipulations 7-D et 7-E.
Le réglage approximatif du champ devient: 8,5 (coarse) et 3,62 (fine).

Manipulations et questions :

1) Insérer l'échantillon de fréon dans le probe et tuner.
2) Observer le spectre du fréon

7-q) Observation des signaux fluor d'un échantillon solide (Téflon) par RMN



Teflon
poly(tetra-
fluoroethene)

Manipulations et questions :

4) Insérer l'échantillon de téflon dans le probe.
5) Observer le spectre du téflon

7-q) En projet:

7-q-a) Observation des signaux fluor d'un échantillon solide (tenseur) par RMN

Échantillon envisagés :
soit fluor anil ($C_6F_4O_2$)
soit hexafluorobenzène (C_6F_5) poly cristallin

7-q-b) Estimation de la proportion relative du contenu en eau et du contenu en matière grasse dans l'huile d'olive :

La proportion relative du contenu en eau et du contenu en matière grasse peut être mesurée dans presque n'importe quel type d'aliment (par exemple : les céréales, les olives, les noix, le chocolat, le lait en poudre, les farines, le fromage, la charcuterie, etc…), à l'aide d'une séquence d'impulsion de type écho de spin.

Le protocole d'analyse est le suivant :
L'amplitude (S_1) du signal FID est mesurée 50µS après la première impulsion radiofréquence (90°), et l'amplitude de l'écho (S_2) est mesurée après un temps τ de 7mS (l'écart entre la 90° et la 180° = τ, soit 3,5mS).

Interprétation des résultats :
S_1 représente la somme des signaux : eau + matière grasse,
S_2 est proportionnel à la contenance en matière grasse
$S_1 - S_2$ est proportionnel à la contenance en eau.

Ce protocole ne peut pas être utilisé lorsque l'échantillon à analyser contient beaucoup d'eau à l'état libre car les temps de relaxation T2 de l'eau libre et de la matière graisse ne sont pas assez différents. Ainsi, de tels échantillons (olives, charcuteries, poisson, viande,…) doivent être préalablement séchés. Le protocole peut alors être appliqué et il fournira la concentration en graisses de manière fiable. La concentration maximale admissible en eau pour obtenir des résultats fiable sans pré-sécher est de l'ordre de 15%.

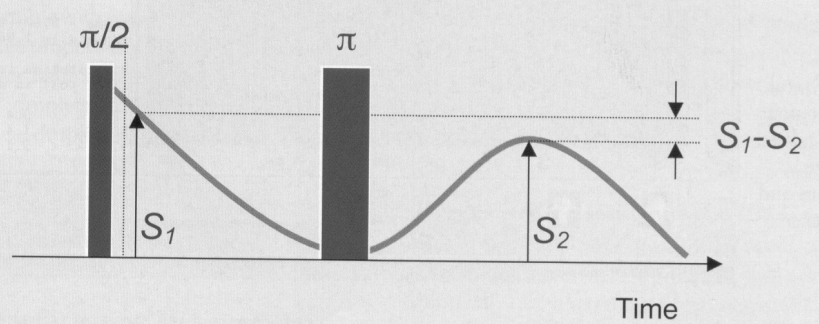


Fig. 1: Schematic diagram of the spin-echo method ($\pi/2 - \tau - \pi - \tau, \tau$) used for simultaneous measurement of oil and moisture content. Measurement of the FID and echo signal amplitudes S_1 and S_2 provides the information needed to quantify the different components.

Manipulations et questions :

1) Insérer un échantillon d'huile d'olive dans le probe.
2) Régler le spectromètre en utilisant comme réglage de départ ceux du point 7-a
3) Déterminez la proportion relative du contenu en eau et de celui en matière grasse dans cette huile.

4) La proportion relative mesurée doit être exprimée en quelle unité : % en masse, % en volume, … ?

7-r) Manipulations sur la machine à haut champ:

Annexe1: Table des Isotopes

Isotope	Spin	*Abondance naturelle*	Sensibilité	Gamma
^{1}H	1/2	99,98	1	2,67512E+08
^{2}H	1	0,0156	1,45E-06	4,10644E+07
^{12}C	0			
^{13}C	1/2	1,108	1,76E-04	6,72632E+07
^{14}N	1	99,635	1,01E-03	1,93237E+07
^{15}N	1/2	0,365	3,85E-06	2,71056E+07
^{16}O	0			
^{17}O	5/2	0,037	1,08E-05	3,62652E+07
^{23}Na	3/2	100	9,25E-02	7,07596E+07
^{19}F	1/2	100	0,83	2,51667E+08
^{31}P	1/2	100	6,63E-02	1,08E+008

Annexe2: Table des Chemical Shifts

La table reprend le Chemical Shift proton (par rapport au TMS et à l'eau) ainsi que le Chemical Shift 13C (par rapport au TMS) pour quelques échantillons courants.

Solvent	1H Chemical Shift	1H Chemical Shift	13C Chemical Shift
	From TMS (ppm)	From Water (ppm)	From TMS (ppm)
Acetic Acid-d4	11,65	----	179
	2,04	----	20
Acetone-d6	----	2,8	206
	2,05	----	29,8
Acetonitrile-d3	----	2,2	118,2
	1,94	----	1,3
Benzene-d6	7,15	0,5	128
Carbon Tetrachloride	----	1,1	96
Chloroform-d	7,25	1,5	77
Deuterium Oxide	4,65	----	-
Dichloromethane-d2	5,32	1,5	53,8
Dimethylformamide-d7	8,01	3,5	162,7
	2,91	----	35,2
	2,73	----	30,1
Dimethyl Sulfoxide-d6	2,5	3,3	39,5
p-Dioxane-d8	3,53	2,4	66,5
Ethanol-d6	5,29	5,3	-
	3,56	----	57
	1,11	----	17,3
Methanol-d4	4,8	----	-
	3,3	----	49
Pyridine-d5	8,74	5	150,4
	7,58	----	135,9
	7,22	----	123,9
Tetrachloroethane-d2	6	1,6	73,8
Tetrahydrofuran-d8	3,58	2,5	67,4
	1,73	----	25,3
Toluene-d8	----	2,4	137,9
	7,09	----	129,2
	7	----	128,3
	6,98	----	125,5
	2,09	----	20,4
Trifluoracetic Acid-d	11,5	----	164,2
	----	----	116,6
Trifluoethanol-d3	5,02	5	126,3
	3,88	----	61,5

Annexe 3: Mode d'emploi minimal du logiciel XMGrace

1) Créer un graphique avec des données rentrées manuellement

1. Démarrez XM-Grace (Etoile/D'autres application/Sciences/Autres/Grace)
2. Ouvrir successivemnt Edit/Data sets.../Edit/Create new/in spreadsheet
3. Rentrez les données (2 colonnes) puis cliquer sur « Accept ». Grace retourne alors au tableau précédent.
4. Sélectionnez vos données (cliquer sur le titre des données) puis « Accept »
5. Aller dans le menu « Edit » et choisir l'option « Autoscale Graphs ».

2) Importer les données expérimenales:

1. Démarrer XM-Grace (Etoile/D'autres application/Sciences/Autres/Grace)
2. Ouvrir successivemnt Data/Import/ASCII
3. Dans le champ "Filters", taper *.dat
4. Choisir le bon répertoire (/home/student/)
5. Sélectionner le fichier
6. Dans le champ "Load as", sélectionner "Block Data"
7. Cliquer sur "Sélection"
8. Choisir les bonnes colonnes pour les axes X et Y

2) Pour sélectionner une région

Au lieu de sélectionner ce que l'on souhaite conserver, il est parfois plus aisé de sélectionner les points inintéressants pour ensuite les éliminer.

1. Edit/Region/Define
2. Region type: Inside polygon (ou left line)
3. Edit/Regions/Report On
4. Report type: Points
5. Dans Grace Console:File/Save /home/student/Desktop/nomdefichier.txt
6. Ouvrir le fichier ainsi créé avec un éditeur (Kwrite, emaces,vi,...)
7. Effacer le nom des colonnes

   Remarques:

   1) Dans le cas d'une manip type écho solide, il faut encore effacer les données jusqu'à ce que la troisième colonne atteigne un maximum (maximum de l'écho).

   2) La première colonne n'est qu'un simple index créé par le programme
8. Enregistrer les modifications
9. Retourner dans Grace, ouvrir une nouvelle page, importer le fichier créé et sélectionner les colonnes X et Y (N°2 et N°3) respectivement.
10. Effectuer un ajustement à l'aide de la fonction suivante:

$$y = a_0 + (a_1 \exp(-a_2 x)) + ((1 - a1)\exp(-a_3 x)^2)$$

Utilisez les valeurs de départ suivantes: a2=40000, a3=70000

3) Pour utiliser une échelle Y log

1. Plot/Axis properties

2. Edit "Y axis"
3. Scale "Logarithmic"

4) Pour modifier les propriétés de la courbe (point reliés, croix,...)

1. Plot/Set Appearence
2. Symbol properties/Type "None" ou "+" ou "*" ou ...
3. Line properties/Type "None" ou "Straight" ou ...

5) Pour ajuster une courbe (FIT)

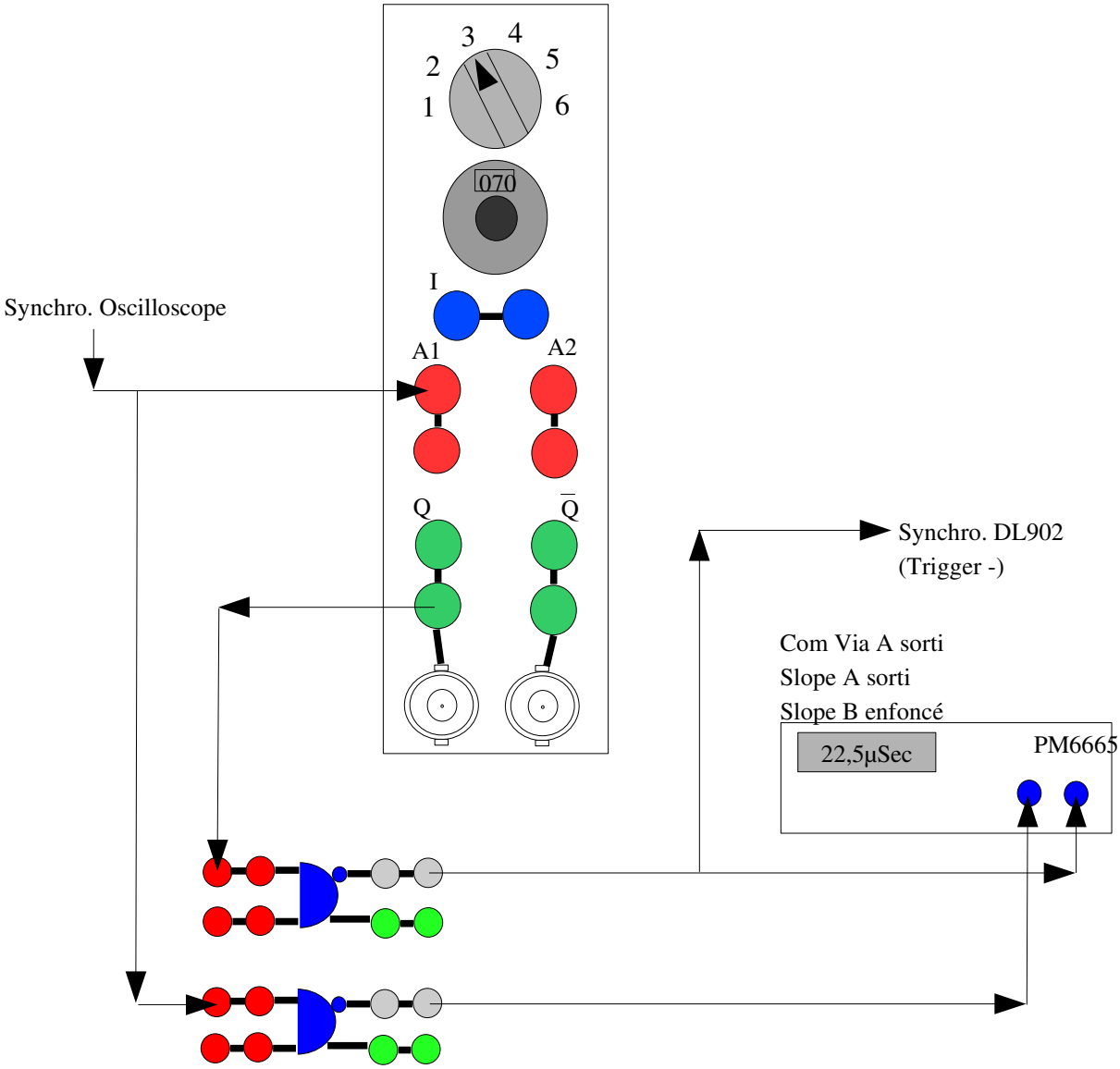
1. Data Transformations Non Linear curve Fitting
2. Parameters "o" change en "n"
3. Rentrer l'équation Y=... où a0, a1,... , sont les paramètres
4. Aller dans Advanced et Weight "1/Y2" pour que toutes les données aient le même poids.
5. Cliquer plusieurs fois sur Apply jusqu'à ce que le FIT se stabilise (Grace utilise comme paramètre d'entrée d'un nouveau fit, les paramètres de sortie du fit précédent).

6) Pour fiter la mesure de la longueur d'une impulsion en fonction du temps:

1. Rentrer vos données dans un tableau (voir point 1)
2. Fiter par la fonction suivante:

$$y = a_0 + a_1 (\sin (a_2 x + a_3))^2$$

Annexe 4: Synchronisation du système d'acquisition DL902 pour les manipulations de type Carr-Purcell



Annexe 4: Calcul de l'impédance du probe RMN:

Soit E la tension appliquée au probe.

$$E = j\omega L_r i + R_r i + \frac{i}{(j\omega C_r)}$$

$$E = i(R_r + j(\omega L_r - \frac{1}{(\omega C_r)}))$$

Calculons Z_0, l'impédance série résultante de Cr, Lr et Rr

$$Z_0 = (R_r + j(\omega L_r - \frac{1}{(\omega C_r)}))$$

Or, Z_0 est en parallèle avec C_m

L'impédance Z totale du probe vaut donc:

$$Z = \frac{1}{(\frac{1}{(R_r + j(\omega L_r - \frac{1}{(\omega C_r)}))} - (j\omega C_m))}$$

Rentrons les valeurs numériques dans l'équation:

$$\omega = 2\pi F = 2{,}5761\,10^8\ rad\ Sec^{-1}$$

$$\omega L_r = 2{,}5761\,10^8 * 0{,}542\,10^{-6} = 139{,}77\,\Omega$$

$$\frac{1}{(\omega C_r)} = \frac{1}{(2{,}5761\,10^8 * 31{,}2\,10^{-12})} = 124{,}383\,\Omega$$

$$\frac{I}{(\omega C_m)} = \frac{1}{(2{,}5761\,10^8 * 228{,}87\,10^{-12})} = 16{,}96\,\Omega$$

$$Z = \frac{1}{(\frac{1}{(5 + j(139{,}77 - 124{,}383))} - (\frac{1}{(16{,}96\,j)}))} = (52 + 0\,j)\,\Omega$$

c-à-d 52 Ωrésistif pur